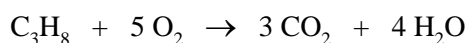

TRABALHO PRÁTICO Nº6**IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS**

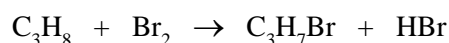
INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos são compostos que contêm apenas os elementos carbono e hidrogénio. De acordo com as suas propriedades químicas, os hidrocarbonetos dividem-se em três sub-grupos: *hidrocarbonetos saturados*, *insaturados* e *aromáticos*.

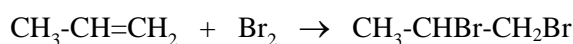
Os *hidrocarbonetos saturados* são normalmente referidos como *alcanos*. Todas as ligações C-C e C-H nos alcanos são ligações simples e são relativamente inertes ao ataque químico. A sua reacção mais característica é a **combustão**, formando CO₂ e H₂O como produtos, tal como acontece com o propano:



Os alcanos reagem lentamente com cloro e bromo, havendo substituição de um átomo de hidrogénio por um átomo de halogéneo como se evidencia na seguinte equação:

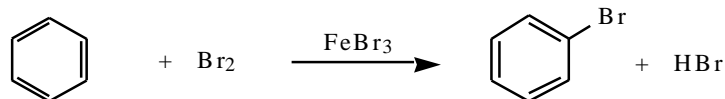


Os *hidrocarbonetos insaturados* subdividem-se ainda em dois grupos: os *alcenos* e os *alcinos*. Os *alcenos* têm, *pelo menos*, uma ligação C=C e os *alcinos* têm, *pelo menos*, uma ligação C≡C no composto. Estas ligações duplas e triplas, designadas por *ligações insaturadas*, são quimicamente mais reactivas do que as ligações simples nos alcanos. Por exemplo, o bromo reage rapidamente através da ligação C=C no propeno, C₃H₆, para formar 1,2-dibromopropano:



Os *hidrocarbonetos aromáticos* são caracterizados pela presença de um anel de seis membros chamado *benzeno*, C₆H₆. Apesar de serem resistentes ao ataque químico, os

compostos aromáticos são normalmente mais reactivos que os alcanos mas muito menos reactivos que os alcenos e alcinos. Por exemplo, o bromo reage muito lentamente com alcanos mas desloca rapidamente o hidrogénio do anel de benzeno na presença de um catalisador:



Quando um átomo ou um grupo de átomos substitui um átomo de hidrogénio ou de carbono num hidrocarboneto origina um hidrocarboneto substituído. O átomo ou grupo de átomos substituintes é normalmente referido como **grupo funcional**, o qual confere propriedades características ao composto. Na Tabela 1 são indicados os principais grupos funcionais dos compostos orgânicos.

Um **álcool** é um hidrocarboneto no qual um grupo **-OH** (designado **grupo hidroxilo**) substituiu um átomo de hidrogénio. Um álcool assemelha-se à água, em que um grupo alquilo substituiu um átomo de hidrogénio na molécula de água. Por isso, têm propriedades físicas que são intermédias entre as dos hidrocarbonetos e as da água.


Dependendo do átomo de carbono a que o grupo **-OH** se encontra ligado no hidrocarboneto, os álcoois são classificados como **primários**, **secundários** ou **terciários**:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ é um **álcool primário**, designado **etanol**

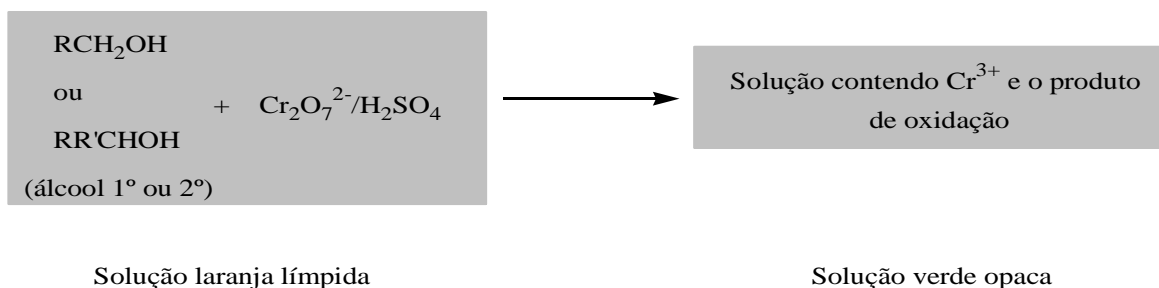
$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ é um **álcool secundário**, o **propan-2-ol**

$\text{CH}_3\text{-COH(CH}_3\text{)-CH}_3$ é um **álcool terciário**, designado **ter-butanol**

Tabela 1 - Grupos funcionais em compostos orgânicos.

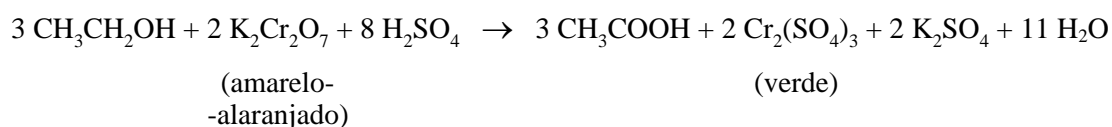
Classe de composto	Estrutura	Classe de composto	Estrutura
alcano	$\begin{array}{c} R'''(H) \\ \\ (H)R-C-R''(H) \\ \\ R'(H) \end{array}$	base	$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} H \\ \\ R-N-H \\ \text{amina 1}^a \end{array} & \begin{array}{c} H \\ \\ R-N-R' \\ \text{amina 2}^a \end{array} & \begin{array}{c} R'' \\ \\ R-N-R' \\ \text{amina 3}^a \end{array} \end{array}$
alceno	$\begin{array}{c} (H)R' \quad R''(H) \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ (H)R \quad R'''(H) \end{array}$	éster	$\begin{array}{c} O \\ \\ (H)R-C-O-R' \end{array}$
alcino	$(H)R-C \equiv C-R'(H)$	aldeído	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$
aromático		cetona	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-R' \end{array}$
álcool	$R-O-H$	amida	$\begin{array}{c} O \\ \\ (H)R-C-N-R''(H) \\ \\ R'(H) \end{array}$
ácido carboxílico	$\begin{array}{c} O \\ \\ (H)R-C-O-H \end{array}$		

Cada álcool reage de modo diferente com um agente oxidante moderado como, por exemplo, o $K_2Cr_2O_7$. Apenas os álcoois primários e secundários reagem para formarem como produtos principais, respectivamente, **aldeídos**, os quais são posteriormente oxidados aos correspondentes ácidos carboxílicos, e **ketonas**. A variação da cor da solução de laranja brilhante, devida à presença do ião $Cr_2O_7^{2-}$, para verde, devida à presença do ião Cr^{3+} , significa que ocorreu reacção:



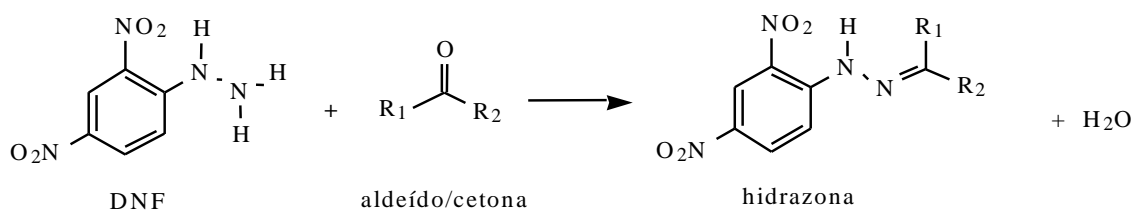
Este teste permite não só distinguir os álcoois primários e secundários dos terciários, como também diferenciá-los da maior parte dos outros compostos orgânicos, excepto dos aldeídos.

A base química do aparelho medidor de alcoolémia usado pela polícia para testar os condutores suspeitos de terem ingerido bebidas alcoólicas está nesta reacção de oxidação-redução. Uma amostra do ar expirado pelo condutor é introduzida no aparelho onde é tratada com uma solução acídica de dicromato de potássio. O etanol existente no ar expirado é convertido em ácido acético de acordo com a seguinte equação química:



O teor de álcool no sangue do condutor é determinado medindo o grau desta variação de cor, lido num medidor calibrado do instrumento.

A presença de um **aldeído** ou de uma **cetona** numa amostra pode ser confirmada através do teste da 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNF) (teste de Brady):

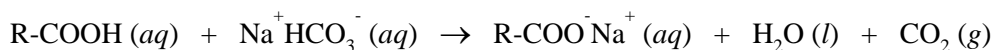


Neste teste obtém-se um precipitado corado (2,4-dinitrofenil-hidrazona) cujo ponto de fusão pode ser usado para a identificação de aldeídos e cetonas específicos.

A distinção entre aldeídos e cetonas pode ser realizada de forma expedita recorrendo à sua facilidade de oxidação a ácidos carboxílicos com uma solução amoniacal de prata (reagente de Tollens). Na presença de um aldeído o agente oxidante, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, é reduzido a prata metálica, a qual se deposita no fundo do tubo de ensaio no qual se realiza o teste. Se a reacção for lenta e as paredes internas do tubo estiverem bem limpas obtém-se um depósito de prata em toda a superfície do tubo em contacto com a solução, semelhante a um espelho de

prata. Se a reacção for demasiado rápida e/ou existirem impurezas no meio reaccional a formação de prata metálica é antes visualizada pela deposição de um precipitado cinzento escuro. À excepção das α -hidroxicetonas, o reagente de Tollens dá resultados negativos com todas as cetonas.

Um **ácido orgânico** é um hidrocarboneto no qual um grupo **-COOH** (designado por **grupo carboxílico**) substituiu um grupo CH_3 no hidrocarboneto. Ao contrário dos ácidos inorgânicos como o HCl ou o H_2SO_4 , os ácidos orgânicos são, tipicamente, ácidos fracos, apresentando valores de pK_a geralmente no intervalo 3-5. Os ácidos carboxílicos reagem com NaHCO_3 libertando CO_2 gasoso, de acordo com a seguinte equação química:



Os ácidos orgânicos podem facilmente ser preparados por oxidação de um álcool com um agente oxidante forte como, por exemplo, o KMnO_4 .

As **bases orgânicas** são hidrocarbonetos nos quais um grupo **-NH₂** (designado **grupo amino**) substituiu um átomo de hidrogénio. O par isolado de electrões no átomo de azoto funciona como base de Lewis. Por essa razão as soluções aquosas de aminas são básicas, exibindo comportamento semelhante ao do amoníaco, ou seja de base fraca. As bases orgânicas têm normalmente um cheiro característico a "peixe podre".

MATERIAL NECESSÁRIO

- 19 Tubos de ensaio
- Copo de vidro de 100 mL
- Proveta de 25 mL
- Espátula
- Pipetas graduadas de 5,0 mL
- Pipetas de Pasteur
- Papel indicador de pH
- Suporte para tubos de ensaio
- Banho-maria
- Pompete

REAGENTES

- *n*-Hexano
- Ciclo-hexeno
- Hex-1-eno
- Tolueno
- Etanol
- Metanol
- Propan-2-ol
- *ter*-Butanol
- Acetaldeído
- Reagente de DNF
- Acetona
- *p*-Xileno
- Diclorometano
- Anilina
- Trietilamina
- Solução de Br₂ em CH₂Cl₂ a 5%
- Solução aquosa de NaHCO₃ a 10%
- Solução aquosa de AgNO₃ 0,1 M
- Solução de K₂Cr₂O₇ a 2% em H₂SO₄ 6M
- Amónia concentrada
- Compostos desconhecidos 1 e 2

PROCEDIMENTO**I – Reactividade química de hidrocarbonetos*****Teste do Br₂***

- ▶ Introduza, em cada um de cinco tubos de ensaio, 2 mL de CH₂Cl₂ (*evite respirar os vapores de diclorometano e realize esta experiência na "hote"*) e adicione-lhes, separadamente, 5 gotas de *n*-hexano, hex-1-eno, ciclo-hexeno, etanol e *p*-xileno. Em outros dois tubos de ensaio introduza, separadamente, 2 mL dos compostos desconhecidos.
- ▶ Adicione a cada tubo 2-3 gotas de solução de Br₂ em CH₂Cl₂ a 5% (*evite o contacto com esta solução: o Br₂ causa queimaduras na pele!*) e agite após a adição de cada gota.
- ▶ Registe as suas observações na Tabela 3.

II – Reactividade química de álcoois

Oxidação de álcoois

- ▶ Introduza, em cada um de seis novos tubos de ensaio, 1 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ a 2% em H_2SO_4 6M. Adicione-lhes, separadamente, 1 mL de metanol, etanol, propan-2-ol, *ter*-butanol e dos compostos desconhecidos.
- ▶ Registe qualquer variação de cor das soluções na Tabela 4.

III – Reactividade de aldeídos e cetonas

Teste do DNF

- ▶ Coloque, em cada um de quatro novos tubos de ensaio, 2 mL do reagente de DNF.
- ▶ Adicione-lhes, separadamente, 1 mL de acetona, de benzaldeído e dos compostos desconhecidos. Agite cada uma das misturas e deixe repousar durante 15 minutos.
- ▶ Registe as suas observações na Tabela 5.

Teste do reagente de Tollens

- ▶ Preparação do reagente de Tollens: introduza, num copo de 100 mL, limpo e seco, 10 mL de solução aquosa de $AgNO_3$ 0,1 M. Adicione amónia concentrada, um ou duas gotas sob agitação, até verificar a dissolução do precipitado cinzento de óxido de prata (*evite adicionar amónia em excesso pois tal diminui a sensibilidade e a eficácia do teste*).
- ▶ Introduza, em cada um de quatro novos tubos de ensaio, bem limpos e secos, 2 mL do reagente de Tollens.

- ▶ Adicione-lhes, separadamente, 2 gotas de acetaldeído, de acetona e dos compostos desconhecidos.
- ▶ Aqueça cada um dos tubos em banho-maria, a cerca de 60°C, e deixe-os, de seguida, em repouso durante 2 minutos (*após a conclusão do teste o conteúdo dos tubos de ensaio deve ser imediatamente eliminado, uma vez que a solução do reagente de Tollens se decompõe, dando origem a um precipitado perigosamente instável*).
- ▶ Registe as suas observações na Tabela 5.

IV – Reactividade de ácidos e bases

- ▶ Em cinco tubos de ensaio coloque, separadamente, 4-5 gotas de ácido acético, trietilamina, anilina e dos compostos desconhecidos.
- ▶ Adicione a cada tubo, aproximadamente, 1 mL de água destilada. Teste o pH de cada uma das misturas com papel indicador e registe o valor determinado na Tabela 6.
- ▶ Em seguida, adicione a cada um deles 1 mL de solução aquosa de NaHCO_3 a 10% e registe as suas observações na Tabela 6.

REGISTO DE OBSERVAÇÕES

Tabela 3 - Reactividade química de hidrocarbonetos.

Composto	Fórmula de estrutura	Resultado do teste (positivo ou negativo)
		Br ₂
<i>n</i> -hexano		
hex-1-eno		
ciclo-hexeno		
etanol		
<i>p</i> -xileno		
desconhecido 1	-----	
desconhecido 2	-----	

Tabela 4 - Reactividade química de álcoois. Oxidação de álcoois.

Composto	Fórmula de estrutura	Resultado do teste (positivo ou negativo)
metanol		
etanol		
propan-2-ol		
<i>ter</i> -butanol		
desconhecido 1	-----	
desconhecido 2	-----	

Tabela 5 - Reactividade química de aldeídos e cetonas.

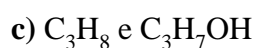
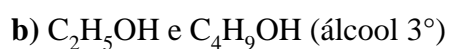
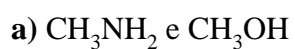
Composto	Fórmula de estrutura	Resultado do teste (positivo ou negativo)	
		DNF	Reag. Tollens
acetona			
acetaldeído			
desconhecido 1	-----		
desconhecido 2	-----		

Tabela 6 - Reactividade química de ácidos e bases.

Composto	Fórmula de estrutura	pH	Resultado do teste (positivo ou negativo)
ácido acético			
triethylamina			
anilina			
desconhecido 1	-----		
desconhecido 2	-----		

QUESTIONÁRIO

1. Atribua o nome IUPAC a cada um dos seguintes compostos e diga que teste pode usar para os distinguir.



2. Em face dos testes que efectuou com os compostos desconhecidos indique, justificando convenientemente a sua resposta, quais os grupos funcionais que devem possuir.
3. O ácido acético pode ser preparado por oxidação do etanol com permanganato de potássio em solução ácida. Use o método das semi-reacções para escrever a equação acertada para esta reacção. O produto de redução do ião permanganato em solução ácida é o ião Mn^{2+} .
4. Dê exemplos e faça a distinção entre:
 - a) um hidrocarboneto saturado e um hidrocarboneto insaturado
 - b) um alceno e um alcino
 - c) um álcool e um hidrocarboneto
5. Escreva a equação química para a reacção do Br_2 com $CH_3-CH=CH-CH_2Br$.
6. Diga como é que um químico pode distinguir facilmente um ácido orgânico de uma base orgânica.
7. Escreva as fórmulas de estrutura dos compostos obtidos nas experiências em que obteve resultados positivos e atribua-lhes o nome IUPAC.

BIBLIOGRAFIA

- Ault, A. "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", 6ª Ed., University Science Books, Califórnia, **1998**.
- Beran, J. A. "Chemistry in the Laboratory - A Study of Chemical and Physical Changes", 2ª Ed., John Wiley & Sons, **1996**.
- Solomons, T. W. G. "Fundamentals of Organic Chemistry", 5ª Ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.