PRÁCTICA 15

IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS

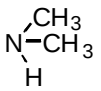
1.- FUNDAMENTO TEÓRICO

La clasificación de los productos orgánicos según los grupos funcionales que contengan, proviene de un esfuerzo de clasificación de los mismos, en función de la afinidad de sus propiedades.

Así, si por ejemplo, comparamos el amoníaco y el conjunto de compuestos orgánicos conocidos como aminas, resulta que estas últimas podrían ser obtenidas a partir de amoníaco mediante la sucesiva sustitución de 1, 2 ó 3 de los tres hidrógenos del primero. Además, las aminas presentan las propiedades básicas características del amoniaco, por lo que se puede sugerir que son moléculas orgánicas de la "clase" del amoníaco.

Amoníaco

Metilamina


Dimetilamina

Trimetilamina

La ventaja que conlleva esta clasificación es que no es necesario conocer al detalle las reacciones de cada una de las aminas anteriores; basta con estudiarlas como una clase de compuestos orgánicos caracterizada por las propiedades del grupo amino.

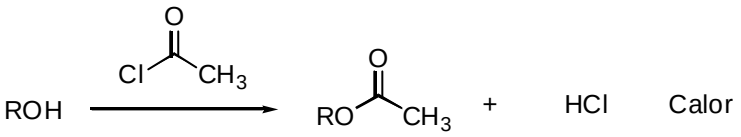
De esta manera, es posible agrupar los compuestos orgánicos en una serie de clases, que tengan en común una agrupación de átomos - **grupo funcional -,** a pesar de que el resto de la molécula sea una cadena hidrocarbonada distinta.

1.1.- Identificación de grupos funcionales orgánicos

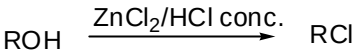
Esta será posible en base a una serie de reacciones características para cada grupo funcional. Puede que más de un grupo funcional de una misma reacción característica, por lo que será necesario aplicar alguna otra más específica para discernir entre estos; se dice entonces que podemos tener una interferencia en la identificación

Detección de alcoholes

La identificación de la presencia de alcoholes se basa en que el cloruro de acetilo reacciona vigorosamente con estos para formar un éster y liberar HCl, que puede detectarse con papel indicador.



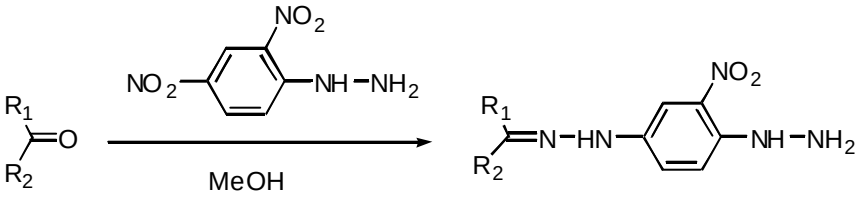
A su vez, se puede distinguir entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios, mediante el reactivo de Lucas, que convierte alcoholes terciarios, rápidamente, en cloruros insolubles. Los alcoholes secundarios reaccionan más lentamente y los primarios permanecen inertes.



Detección de aldehídos y cetonas

Ambos se identifican por reacción con la 2,4-dinitrofenilhidrazina, formándose las correspondientes 2,4-dinitrofenilhidrazonas.

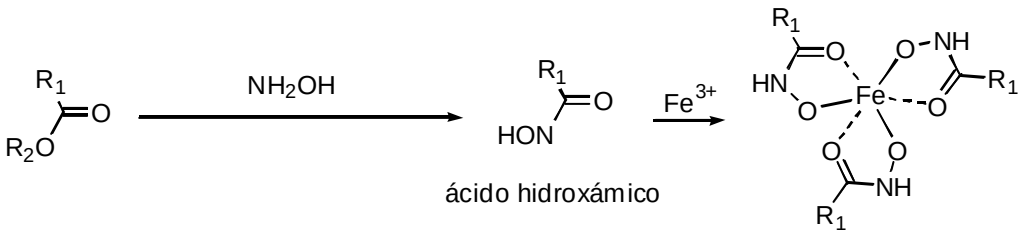
Si el producto cristalino es amarillo, esto es indicación de un compuesto carbonílico saturado; un precipitado naranja indica la presencia de un sistema α,β- insaturado y un precipitado rojo es señal de una cetona o aldehído aromáticos.



Si este test es positivo, la diferenciación entre cetonas y aldehídos es posible debido al hecho de que aldehídos se oxidan a ácidos carboxílicos bajo condiciones suaves, mientras que no sucede así para cetonas.

Detección de ésteres

Los ésteres reaccionan con hidroxilamina para producir ácidos hidroxímicos, que dan una coloración púrpura o roja intensa con $FeCl_3$. (Debe advertirse que los ácidos carboxílicos, haluros de acilo, fenoles y enoles interfieren en esta reacción; si tenemos presente un ácido, también debería dar positivo el test anterior).



2.- OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

La practica pretende familiarizar al alumno con algunas de las reacciones características que permiten la identificación de ciertos grupos funcionales orgánicos. Tras esta toma inicial de contacto, se aplicará este conocimiento a la identificación del tipo de compuesto presente en una serie de muestras problema, mediante un examen sistemático de las mismas.

3.- MATERIAL Y PRODUCTOS

3.1.- Material

- Tubos de ensayo.
- Gradilla.
- Pinzas de madera.
- Pipetas Pasteur.
- Tetinas.
- Papel indicador de pH.
- Vaso de precipitado de 100 ml.

3.2.- Productos

- Cloruro de acetilo.
- Reactivo de Lucas (Cloruro de zinc (II) + ácido clorhídrico conc.).
- Reactivo de Brady (2,4-dinitrofenilhidrazina + ácido sulfúrico conc. + agua + etanol).
- NaOH
- Disolución de $AgNO_3$ al 5%.
- Disolución 2 M de Hidróxido amónico.
- Disolución al 2% de Ioduro potásico.
- Disolución al 4% de Iodato potásico.
- Disolución 1N de Hidrocloruro de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$).
- Disolución 2N de KOH en metanol.
- Disolución de HCl 2N.
- Disolución de $FeCl_3$, al 10%.
- Sulfato amónico de hierro (II).
- Disolución 0.1% de almidón.

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1.- Proceso experimental

En primer lugar, procederemos a aplicar cada uno de los ensayos de detección de grupos funcionales que se describen en el apartado 4.2 , sobre una serie de muestras de composición conocida, con el fin de familiarizarse con las reacciones y la respuesta de las mismas.

A continuación, se procederá a analizar que tipo de compuesto se tiene en un total de 2 muestras-problema. Para ello se seguirán los pasos descritos a continuación, aplicándose en cada caso

el ensayo de detección indicado en el apartado 4.2.

1) **Detección de alcoholes**. *Ensayo con cloruro de acetilo*:

Si es negativo, pasar a 2)

Si es positivo, diferenciar con el reactivo de Lucas entre alcoholes primarios, secundarios y terciario.

2) **Detección de aldehídos y cetonas**. *Test de Brady.*

Si es negativo, pasar a 3)

Si es positivo, diferenciar entre aldehídos y cetonas. *Ensayo de Tollens.*

3) **Detección de ácidos**. *Ensayo del iodato-ioduro.*

Si es negativo, pasar a 4)

Si es positivo, tenemos presente un ácido (en este caso, también debe resultar positivo el ensayo para ésteres por lo que ambos grupos pueden interferirse).

4) **Detección de ésteres.**

Si es positivo, tenemos presente un éster, (o un ácido si da positivo el test anterior).

4.2- Metodología del proceso

Como advertencia general debe indicarse que no se empleará una misma pipeta para tomar reactivos y/o muestras distintas. Para cada muestra y para cada reactivo se empleará una pipeta distinta.

Se recomienda el empleo de guantes para la mayor parte de las manipulaciones; préstese especial atención a las indicaciones acerca del uso de los mismos y del manejo de ciertos reactivos en la campana extractora de humos.

Detección de alcoholes

Ensayo con cloruro de acetilo

En un tubo de ensayo seco, colocar la muestra problema (aprox. 0,5 ml de líquido) y añadir cloruro de acetilo (0,3 ml), gota a gota. **ADVERTENCIA**, la adición de cloruro de acetilo debe hacerse **dentro de la campana y empleando guantes.** La aparición de reacción, indicada por un ligero calentamiento de la mezcla y por la acidificación de la misma, es indicación positiva para la presencia de un alcohol.

Diferenciación entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios

Tomar 0,5 ml (o aprox. 500 mg) de la muestra problema en un tubo de ensayo, añadir 3 ml del **reactivo de Lucas**, (**PRECAUCIÓN** contiene HCl concentrado). Cerrar el tubo con un tapón y agitar durante unos 15 segundos.

- Si la solución se enturbia rápidamente - alcohol terciario.
- Si la solución permanece clara- alcohol primario o secundario.

Debe indicarse que este ensayo, aunque puede utilizarse para detectar alcoholes secundarios, es poco fiable. Además, no es válido para alcoholes alílicos ni para los insolubles en agua.

Preparación del reactivo de Lucas: Se añaden 68 g de $ZnCl_2$, en porciones, a 45 ml de HCl conc., procurando enfriar la disolución a lo largo del proceso.

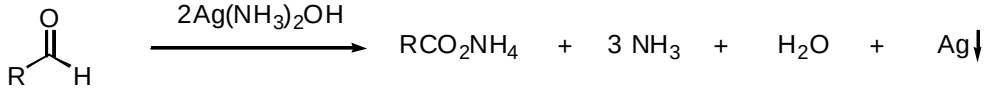
Detección de aldehídos y cetonas

Formación de 2,4-dinitrofenilhidrazonas (test de Brady).

Disolver 2 ó 3 gotas de la muestra problema (o aprox. 50 mg de sólido) en 0,5 ml de metanol. Añadir 1 ml del **reactivo de Brady** y agitar vigorosamente. La aparición de un precipitado amarillo, naranja o rojo indica la presencia de un compuesto carbonílico.

Preparación del reactivo de Brady: disolver 1.0 g de DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazina) en 5 ml de H_2SO_4 conc. Se añaden lentamente y con agitación esta mezcla a una disolución de agua (7 ml) y etanol (25 ml) y finalmente se filtra para eliminar sólidos en suspensión.

Diferenciación entre aldehídos y cetonas *(test de Tollens).*



En primer lugar, hemos de limpiar el tubo de ensayo donde se realizará el experimento, hirviendo en éste NaOH al 10%. Entonces, se añaden 3 gotas de la muestra problema (o bien 50 mg de sólido), y 2,5 ml de reactivo de Tollens recién preparado. Agitar el tubo y dejarlo estar durante 10 minutos. Si al cabo de éste tiempo no se observa reacción, se calienta el tubo en un baño de agua caliente.

La formación de un precipitado negro, o de un espejo de plata en las paredes del tubo de ensayo, constituye una prueba positiva de la presencia de un aldehído.

Preparación del reactivo de Tollens: añadir 2 gotas de una disolución de NaOH al 5% a 1 ml de disolución acuosa de $AgNO_3$ al 5%. Agitar el tubo y añadir gota a gota y con agitación NH_4OH 2N, hasta que se consiga disolver el precipitado de AgOH, que previamente se había formado.

Precaución: el isocianato de plata, compuesto muy explosivo en seco, puede estar presente en los residuos de las soluciones del reactivo de Tollens; por esta razón, es conveniente tirar el resto de la disolución de Tollens no utilizada y lavar los tubos con HNO_3 diluido.

Detección de ácidos

Un procedimiento para detectar la presencia de un ácido es el ensayo de iodato-ioduro, válido incluso para ácidos débiles.

Ensayo del iodato-ioduro para ácidos carboxílicos

Se toman unas 2 gotas ó 5 mg de la sustancia problema y se colocan en un tubo de ensayo. Se añaden 2 gotas de una solución de KI al 2% y 2 gotas de una solución de KIO_3 al 4% (ambas en H_2O). Se tapa el tubo y se calienta en un baño de agua hirviendo durante 1 minuto. Se enfría el tubo y se añaden 2 gotas de solución de almidón, recientemente preparada, al 0,1%. Si la sustancia es un ácido, aparecerá un color azul.

Detección de ésteres

Ensayo para la detección de ésteres

Se colocan 0,5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina 1N en alcohol en un tubo de ensayo. Se le adicionan 30 mg (2-3 gotas) del compuesto que va a ser ensayado. Se le adiciona, gota a gota, una solución de KOH 2N en metanol, hasta que la mezcla tenga pH 9-10 y entonces se adicionan 4 gotas más de KOH 2N. Se calienta la mezcla hasta justamente ebullición, entonces se enfría y se añade gota a gota y con agitación HCl 2N hasta pH 3 aprox. Seguidamente se añade 1 gota de solución de $FeCl_3$ al 10% y se observa el color.

Una coloración rojo sangre es indicativo de la presencia de ésteres.