

IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS

Objetivo

El alumno aprenderá a identificar los grupos funcionales que se encuentran en compuestos orgánicos de origen natural o sintético mediante pruebas a la gota.

Introducción

El comportamiento químico y físico de una molécula orgánica se debe principalmente a la presencia en su estructura de uno o varios grupos, funciones o familias químicas. Los grupos funcionales son agrupaciones constantes de átomos, en disposición espacial y conectividad, que por tal regularidad confieren propiedades físicas y químicas muy similares a la estructura que las posee. En química orgánica los grupos funcionales más importantes son los que se muestran en la tabla 2.1

TABLA 2.1 PRINCIPALES FUNCIONES ORGÁNICAS DE ACUERDO CON SU PRIORIDAD Y SU REACTIVIDAD

La mayoría de estos grupos funcionales se presentan en las moléculas de origen natural. Algunas de éstas, por ejemplo los halogenuros de acilo, por su reactividad son poco frecuentes en la naturaleza y se utilizan más como intermediarios en síntesis orgánica. Las propiedades físicas y químicas de una molécula sencilla están determinadas por la presencia de alguno de estos agrupamientos, pero en la mayoría de las moléculas más útiles, naturales o sintéticas existen varios de estos agrupamientos.

En tal caso las propiedades físicas y químicas de la molécula son el resultado del comportamiento combinado y de la distribución espacial de las funciones químicas presentes en ella.

Para un profesional de la química es muy importante averiguar qué grupos funcionales posee una molécula, ya que de ello dependerá en ocasiones el poder predecir sus propiedades o explicar su comportamiento en un proceso químico o físico.

Clasificación de una molécula en un grupo funcional

La técnica descrita más adelante permitirá al alumno clasificar una molécula desconocida dentro de una familia orgánica mediante pruebas a la gota con diversos reactivos colorimétricos (fig. 2.1). Tales pruebas aprovechan las propiedades químicas más notorias; por ejemplo los ácidos carboxílicos, disueltos en agua, generan un exceso de iones H_3O^+ y las aminas un exceso de iones OH^- . Estos iones pueden detectarse midiendo el pH, mediante papel indicador o utilizando una disolución indicadora sencilla o medianamente elaborada como el llamado indicador universal, el cual manifiesta un color que depende del pH de la disolución analizada.

Con un ácido, el indicador universal vira a color rojo y con una base, a color verde azulado. Si al agregar unas gotas del indicador la mezcla no cambia su color amarillo, la molécula analizada no es ni ácido ni base. Para clasificar una molécula con tales características se utiliza KMnO_4 , un agente oxidante neutro. Con este reactivo se

detectan los grupos fácilmente oxidables de la molécula. Cuando tal oxidación ocurre, la disolución de KMnO_4 , inicialmente de color violeta oscuro, se torna color amarillo claro o incolora y se observa la precipitación de dióxido de manganeso, MnO_2 . Algunos de los grupos oxidables son a) los aldehídos, que al reaccionar producen ácidos carboxílicos, y b) los alquenos, que inicialmente se transforman en dioles que por oxidaciones posteriores producen dos moléculas carboxílicas, RCOR'' y $\text{R}'\text{COR}'''$.

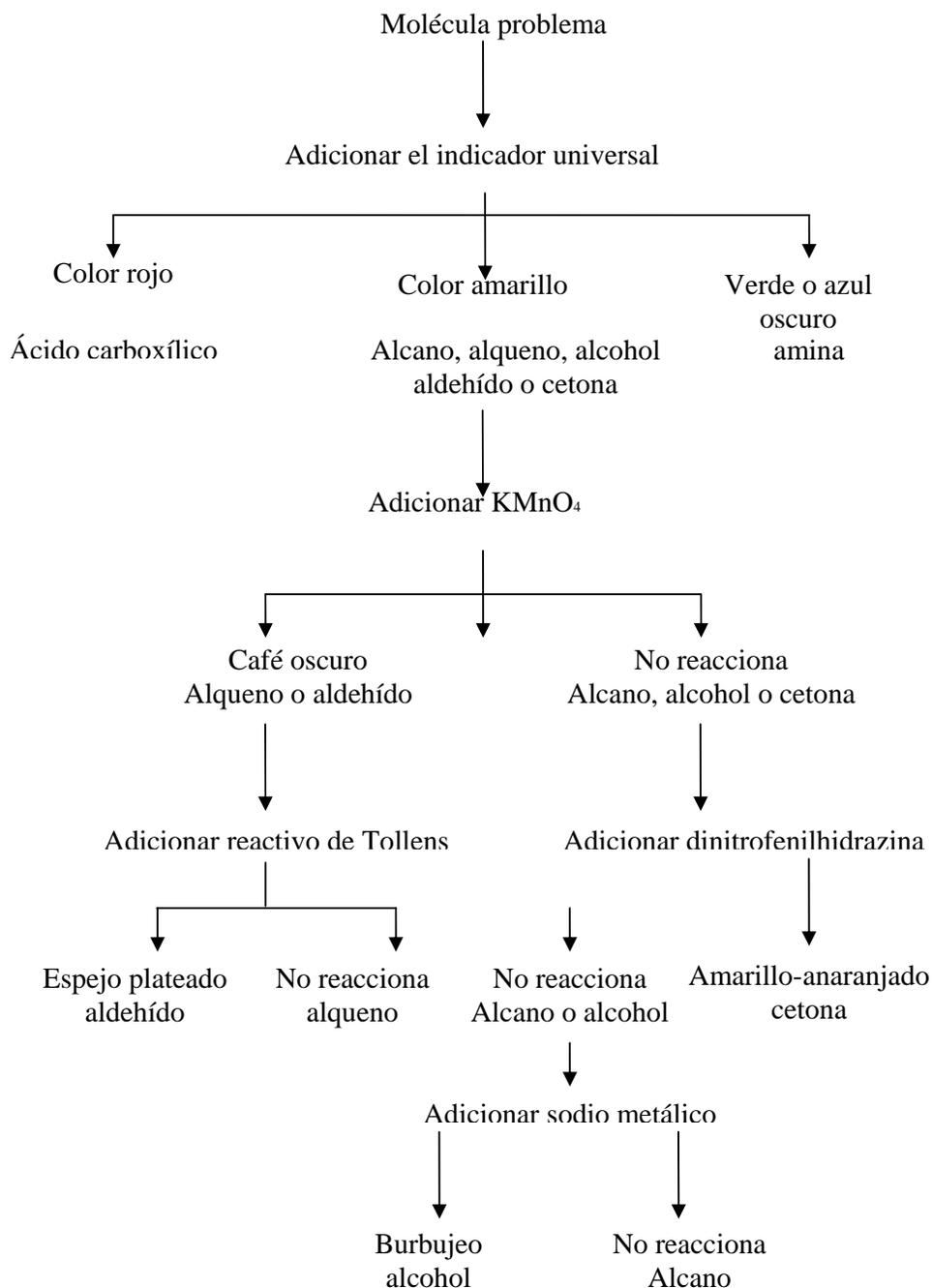
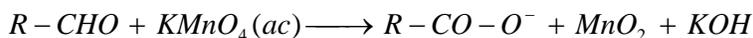
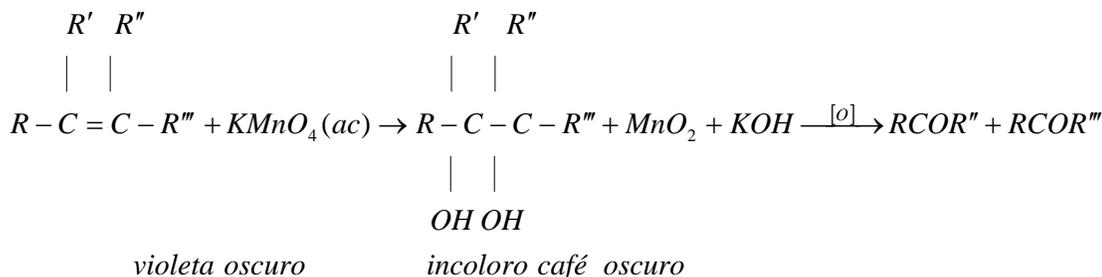
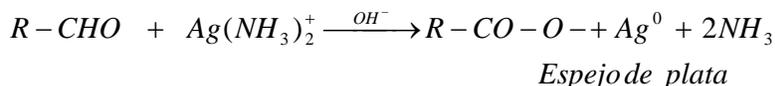


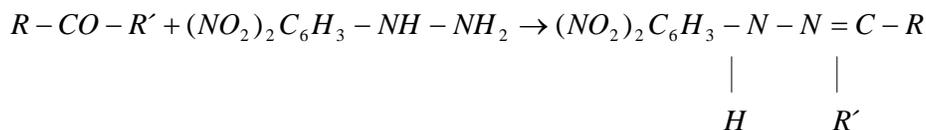
Fig. 2.1 Ruta recomendada para la clasificación de una molécula desconocida en un grupo funcional orgánico.

a) Con un aldehído**b) Con un alqueno****c) Con un reactivo de Tollens**

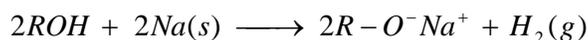
Para distinguir entre un alqueno y un aldehído se utiliza el reactivo de Tollens, que al reaccionar con un aldehído provoca la reducción de la plata, lo cual se detecta por la formación de una película plateada o espejo de plata en el recipiente de prueba.

**d) Cetonas e hidrazinas**

Las cetonas reaccionan con las hidrazinas, por ejemplo con la 2,4-dinitrofenilhidrazina, $(NO_2)_2C_6H_3-NH-NH_2$ para formar hidrazonas que suelen ser compuestos muy coloridos por la presencia del grupo $C=N$ en su estructura.

**e) Reacción de alcoholes con sodio metálico**

Para distinguir los alquenos de los alcoholes pueden recurrirse a una pequeña propiedad de las moléculas que poseen grupos OH. Los alcoholes, al igual que el agua, reaccionan con el sodio metálico (y con el litio) para dar un alcóxido de sodio (o de litio) e hidrógeno gaseoso. En consecuencia, los alcoholes se detectan por el burbujeo del hidrógeno generado al reaccionar con el sodio metálico.



Finalmente, debemos decir que como los alcanos no reaccionan tampoco con el sodio metálico, puede utilizarse esta última reacción para distinguir entre un alcano y un alcohol.

Experimentación

<i>Material</i>	<i>Reactivos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • 12 tubos de ensaye pequeños con tapón • 2 vasos de precipitado de 50 ml • 2 pipetas • 1 pipeta graduada de 5 ml • 1 pipeta • 2 matraces aforados de 100 ml • 2 matraces aforados de 50 ml • 1 matraz erlenmeyer de 50 ml • 1 varilla de vidrio • 1 espátula • 1 gradilla para tubos de ensaye 	<ul style="list-style-type: none"> • n-heptano (alcano) • Ciclohexeno (alqueno) • Etanol o n-butanol (alcoholes) • Propionaldehído o butiraldehído (aldehídos) • Acetona o 2-butanona (cetonas) • Ácido acético o ácido propiónico (ácidos carboxílicos) • Dietilamina (aminas) • Permanganato de potasio, KMnO_4 • Nitrato de plata, AgNO_3 • Hidróxido de sodio, NaOH • Hidróxido de amonio, NH_4OH • Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ • Ácido sulfúrico, H_2SO_4 • Ácido nítrico, HNO_3 • 2,4-dinitrofenilhidrazina • Sodio metálico, Na • Fenolftaleína • Rojo de metilo • Azul de bromotimol • Amarillo de metilo • Azul de timol

Procedimiento:

Se numeran 10 tubos de ensaye pequeños y se colocan en ellos las sustancias en la cantidad indicada en la tabla 2.2.

TABLA 2.2 SUSTANCIAS RECOMENDADAS PARA ANALIZARSE Y CANTIDADES SUGERIDAS

Tubo No.	Sustancia	Volumen/gotas
1	Ácido acético o propiónico	10
2	Agua destilada	10
3	Dietilamina	10
4	Propionaldehído o butiraldehído	10
5	Ciclohexeno	10
6	Propionaldehído o butiraldehído	2

7	Ciclohexeno	2
8	Acetona	10
9	Etanol	20
10	n-heptano	20

Una vez hecho esto, proceda a realizar las pruebas que a continuación se indican.

A) Se adicionan 10 gotas de agua destilada a los tubos 1-3, se mezcla perfectamente y se agrega una gota del indicador universal.

Recuérdese que:

- Si la disolución se torna roja, hay un ácido carboxílico presente.
- Si la disolución se torna azul- verdosa, hay una sustancia básica presente, muy probablemente una amina.
- Si la disolución se torna amarillo-verdosa o amarillo-anaranjada, la disolución es neutra y puede tratarse de un alcano, alqueno, aldehído, cetona o un alcohol. Si éste es el caso, proceda a la siguiente etapa.

B) Se agregan 10 gotas de agua destilada y 5 gotas de disolución 0.02 M de KMnO_4 a los tubos 4 y 5. se agita suavemente cada tubo por aproximadamente un minuto.

- Si después de este tiempo se observa la formación de un precipitado color café (MnO_2), se trata de un aldehído o de un alqueno.
- Si no ocurre cambio de color y la mezcla permanece de color violeta oscuro, ello indica que no ocurrió reacción y que se trata de un alcano, un alcohol o una cetona.

C) Se agregan 2 ml de reactivo de Tollens a los tubos 6 y 7, se agita suavemente por dos minutos y se deja reposar por otros 5 minutos.

- Si se observa la formación de una capa de precipitado, el espejo de plata, se trata de un aldehído.
- Si no se observa precipitado alguno, se trata de un alqueno.

D) Se agregan 2 ml de disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina (**precaución:** es tóxica) al tubo 8, se agita vigorosamente y se deja reposar por dos minutos. Si no se forma de inmediato un precipitado, deberá dejarse reposar hasta 15 minutos.

- Si se observa la formación de un sólido amarillo-anaranjado, la reacción ha ocurrido y se trata de una cetona.
- Si no se observa precipitado alguno (ignore la turbidez), la reacción no ha ocurrido y se trata de un alcano o un alcohol.

Nota:

a) Lo recomendable es agregar una o dos gotas del aldehído o la cetona que se va a estudiar a 2 ml de etanol al 95% y agregar esta mezcla a 3 ml de la disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina.

b) Si se hace reaccionar un aldehído con la 2,4-dinitrofenilhidrazina, puede producir una coloración amarillo anaranjada y confundirse con una cetona; sin embargo, puede distinguirse entre ambos mediante la reacción del permanganato de potasio.

- E) Se agrega a los tubos 9 y 10 una pequeña pieza de sodio metálico (**precaución:** el sodio metálico debe manejarse con cuidado y alejarse del agua). Agítese suavemente por unos 15 segundos y obsérvese si ocurre alguna reacción.
- Si el sodio metálico se disuelve y hay burbujeo, se trata de un alcohol.
 - Si no se observa reacción alguna, se trata de un alcano.

Preparaciones

Indicador universal

Para preparar el indicador universal se disuelven en 200 ml de etanol, 50 mg de fenolftaleína, 100 mg de rojo de metilo, 150 mg de amarillo de metilo, 200 mg de azul de bromotimol y 250 mg de azul de timol. Una vez que se obtiene una disolución de color rojo oscuro, se adiciona gota a gota (aproximadamente entre 20 y 25 gotas) una disolución 1M de NaOH hasta que la disolución sea de un color amarillo oscuro. Cuando esto haya ocurrido, se afora a 250 ml con alcohol etílico y se agita con fuerza para mezclar perfectamente. La disolución se cubre y se guarda en un lugar fresco. Este indicador universal manifiesta un color que depende fuertemente del pH de la disolución en que se adicione (Tabla 2.3)

TABLA 2.3 COLOR DE LA DISOLUCIÓN EN QUE SE ADICIONA EL INDICADOR UNIVERSAL, DEPENDIENDO DEL pH DE LA DISOLUCIÓN

Ph	Color
2	Rojo
4	Anaranjado
6	Amarillo
8	Verde
10	Azul
12	Violeta

Preparación del reactivo de Tollens

El reactivo de Tollens debe prepararse antes de usarse, y no debe almacenarse ya que se descompone con rapidez, formándose un precipitado que es un poderoso explosivo. Si no ocurre ninguna reacción en frío, la disolución deberá calentarse suavemente. Para preparar el reactivo de Tollens puede procederse de dos maneras:

- *Procedimiento por gotas*
Se vierten 30 gotas de AgNO_3 al 5 % en un tubo de ensaye limpio y se agregan 2 gotas de disolución al 5% de NaOH. Se observará la formación de un precipitado de color café oscuro (Ag_2O). A continuación se agregan, agitando siempre, las gotas suficientes de NH_3 al 5% para disolver el precipitado de Ag_2O y para que la disolución se vuelva transparente (se requieren aproximadamente 20 gotas). La disolución incolora obtenida contiene el ión $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.
- *Procedimiento en mililitros*

En un matraz de 50 ml se vierten 25 ml de una disolución al 5% de AgNO_3 y se añaden gota a gota 0.5 ml de una disolución al 10% de NaOH . Se observará la formación de un precipitado color café oscuro. A continuación se agrega gota a gota una disolución de NH_3 al 5% agitando constantemente y hasta que se disuelva el óxido de plata formado (de 15 a 20 ml). Para obtener un reactivo sensible es necesario evitar un exceso de hidróxido de amonio.

- Nota:**
- a) El reactivo de Tollens se desecha neutralizándolo en HNO_3 diluido.
 - b) La difenilamina, las aciloinas, las aminas aromáticas, el β -naftol y algunos fenoles dan positiva la prueba de Tollens. También se ha encontrado que las β -alcóxi y β -dialquilaminocetonas reducen la plata del ión $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Preparación de la disolución de hidrazina:

Con fenilhidrazina o p-nitrofenilhidrazina: a 5 ml de agua se adicionan 0.5 ml de fenilhidrazina y se agrega gota a gota ácido acético para disolver la hidrazina.

Con 2,4-dinitrofenilhidrazina: se disuelven 1.5 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 7.5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se añaden, agitando, a 10 ml de agua y 35 ml de etanol al 95%. Se mezcla perfectamente y se filtra para eliminar los sólidos no disueltos.

Nota: La mayoría de los aldehídos y las cetonas producen dinitrofenilhidrazonas, que son sólidos insolubles. Al principio el sólido puede ser aceitoso y, al reposar, volverse cristalino. Sin embargo, algunas cetonas producen hidrazonas que son aceites; por ejemplo, la metil-n-octilcetona, la di-n-amilcetona y sustancias similares no producen dinitrofenilhidrazonas sólidas.

Algunos derivados del alcohol arílico pueden ser oxidados por la disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina y producir aldehídos o cetonas que darán positiva esta prueba. Por ejemplo, se han obtenido las 2,4-dinitrofenilhidrazonas de los derivados carbonílicos del alcohol cinámico, del 4-fenil-3-buten-2-ol y de la vitamina A en rendimientos que van del 10 al 25%. Lo mismo ocurre con el benzidrol, que al transformarse en benzofenona da positiva la prueba. También puede ocurrir que un alcohol se encuentre contaminado con el aldehído o la cetona que se genera por oxidación con el aire, dando positiva la prueba.

Las dinitrofenilhidrazonas de aldehídos o cetonas en las que el grupo carbonilo no está conjugado con otro grupo funcional, son amarillas. Si el grupo carbonilo se encuentra junto a un doble enlace carbono-carbono o junto a un anillo bencénico, desplaza hacia el máximo de absorción al visible (al anaranjado); esto se descubre fácilmente realizando un análisis por espectroscopia de UV-Visible. Entonces puede decirse que una dinitrofenilhidrazona amarilla no está conjugada. Esto debe tomarse con precaución ya que, por ejemplo, la 2,4-dinitrofenilhidrazina no disuelta es de color rojo-anaranjado.

Cuestionario

- 1.- Investigue la estructura de cada una de las sustancias de la tabla 2.2
- 2.- El indicador universal sólo puede mostrar el carácter ácido-base de una sustancia; ¿es posible utilizarlo para distinguir un derivado de un ácido carboxílico o de aminas secundarias y terciarias?

- 3.- ¿Un alquino se oxida con permanganato de potasio?
- 4.- Si una molécula posee tantos grupos carbonílicos (aldehídos y cetonas) como carboxílicos, ¿puede utilizarse una fenilhidrazina para identificarlos?
- 5.- Si una sustancia dio positiva la prueba de 2,4-dinitrofenilhidrazina, pero se tiene duda de si se trata de un aldehído o de una cetona, ¿de qué manera resolvería usted la incógnita?
- 6.- ¿Por qué no debe utilizarse agua o disolventes próticos al trabajar con sodio metálico?