



Testes Orgânicos

Sophia Alves





1 Testes orgânicos: para que servem?

Testes orgânicos são maneiras de identificar substâncias a partir de técnicas específicas para cada tipo de substância. Esses testes se baseiam em alguma evidência física que confirma que a reação ocorreu, como mudança de cor da solução e formação de precipitado. Vamos, então, conhecer esses testes!

2 Testes para alcenos

2.1 Teste de Bayer (KMnO_4 em meio básico e a frio)

Ocorre a oxidação branda do alceno, ocorrendo uma di-hidroxilação syn e a solução roxa de KMnO_4 perde essa cor, havendo formação de MnO_2 (sólido marrom).

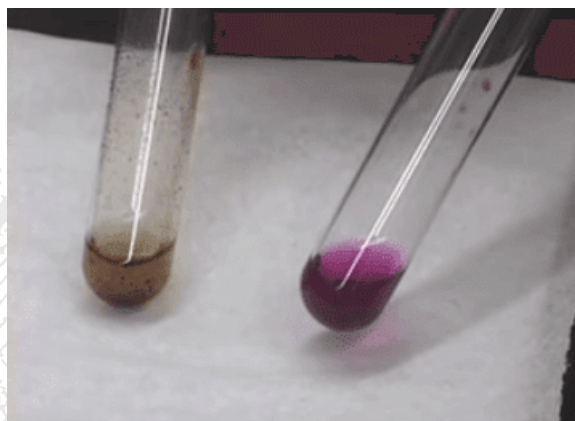


Figura 1: teste de Bayer, esquerda: positivo; direita: negativo

2.2 Teste do Bromo (Br_2 em CCl_4)

A solução de Br_2 em CCl_4 , que é avermelhada, perde a cor. Ocorre a bromação do alceno (reação anti)



Figura 2: teste do bromo; esquerda: negativo; direita: positivo



3 Testes para álcoois

3.1 Teste de Lucas

Reação SN1 com álcoois, havendo formação de haletos insolúveis na mistura reacional, provocando turvação. Ocorre imediatamente com substratos terciários, alílicos e benzílicos, mais lentamente com substratos secundários e não ocorre com primários, nem com vinílicos ou arílicos.

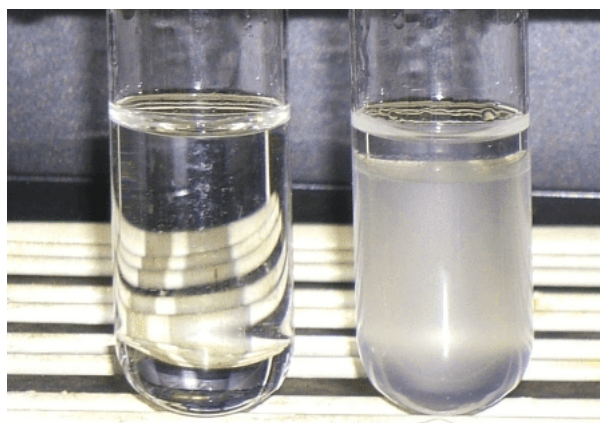


Figura 3: Teste de Lucas; Do lado esquerdo, etanol (teste negativo -> álcool primário) e do lado direito t-butanol (teste positivo -> álcool terciário)

O mecanismo dessa reação é baseado por protonação da hidroxila, perda de grupo de saída (H_2O), formação de carbocátion e ataque nucleofílico. Há formação de carbocátion, então substratos primários não reagem e substratos secundários levam um tempo para aparecer a turvação.

Reagente de Lucas: $HCl/ZnCl_2$

3.2 Teste com sódio metálico

Há formação de H_2

Example 2: formation of alkoxides from alcohols

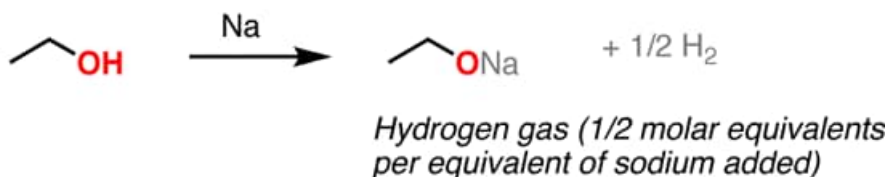


Figura 4: esquema da reação



3.3 Teste de Jones ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)

Oxidação de álcoois primários e secundários, havendo formação de ácido carboxílico no primeiro e formação de cetona no segundo. A evidência desse teste é a mudança da cor da mistura reacional, que sai de laranja e vai para um verde-azulado (redução do cromo, que sai de Cr^{3+})

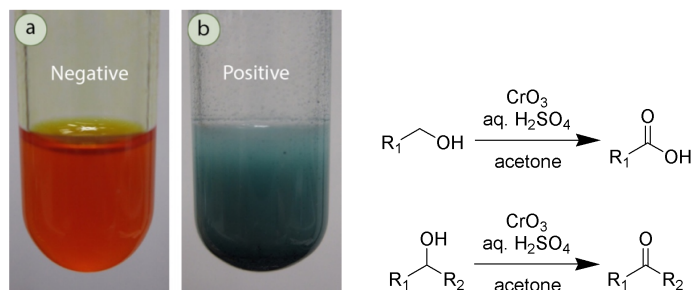


Figura 5: Teste de Jones em álcool

3.4 Teste do Nitrato de Cério (IV)

Mudança da cor amarela para uma cor avermelhada/marrom quando há hidroxilas junto com nitrato de cério (IV). Há formação de complexo entre o cério e o álcool.

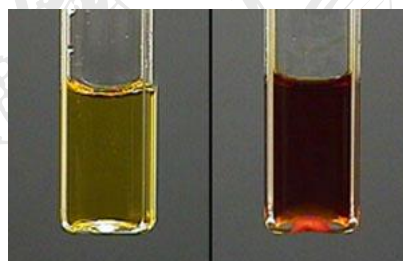


Figura 6: mudança da cor da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

3.5 Teste do cloreto de acila

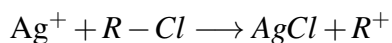
Esterificação do cloreto de acila gera éster e HCl , o qual reage com NH_3 e forma uma névoa branca (NH_4Cl)



Figura 7

4 Teste para haletos

4.1 Teste do Nitrato de Prata (AgNO_3)



Como há formação de carbocátions, essa reação é rápida para substratos terciários, alílicos e benzílicos, sendo lenta para primários, secundários e não ocorre com substratos arílicos e vinílicos.

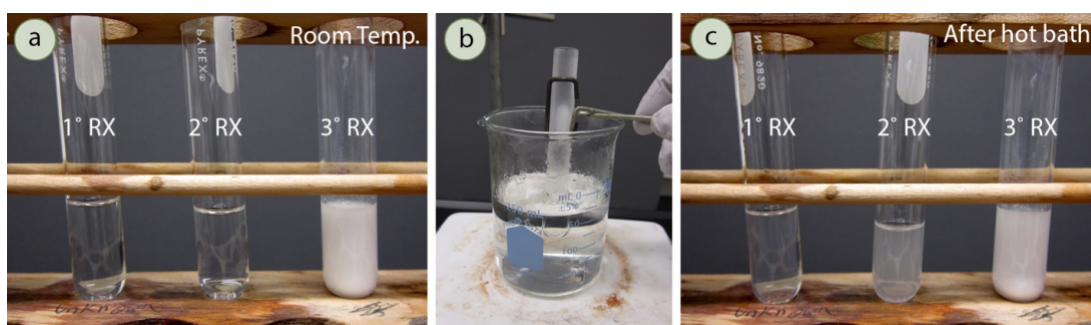


Figura 8: Teste do AgNO_3 com diferentes tipos de haletos. Nota-se que após aquecimento, há formação de precipitado no substrato secundário.

4.2 Teste de Beilsten

Um fio de cobre, quando coberto por um composto orgânico contendo um haleto X produz uma cor verde no teste de chama. Essa cor se deve à formação de CuX_2 pela reação do haleto orgânico com o óxido de cobre do fio.

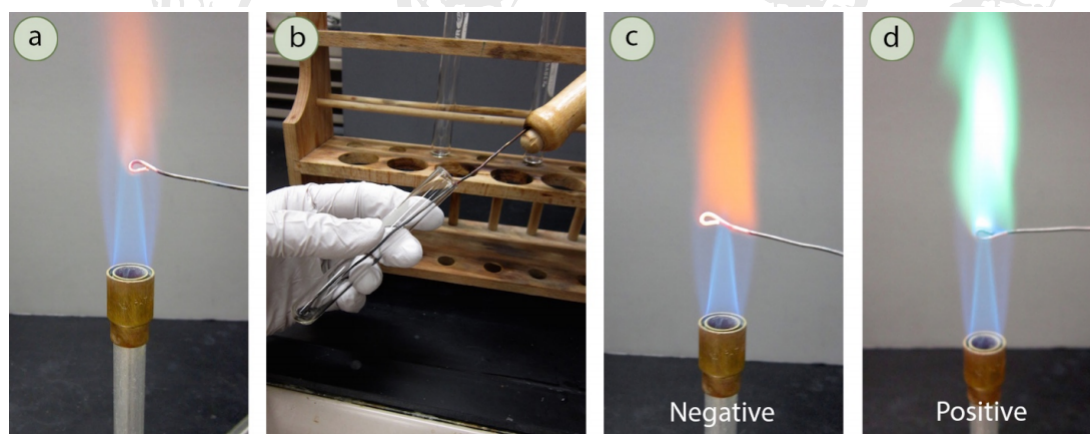
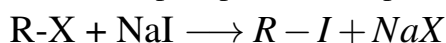


Figura 9: Teste de Beilsten

4.3 Teste do NaI em acetona

Se houver presença de haleto, haverá uma reação de substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}}2$), com formação de R-I e do precipitado NaX , pois NaI é o único haleto solúvel em acetona.



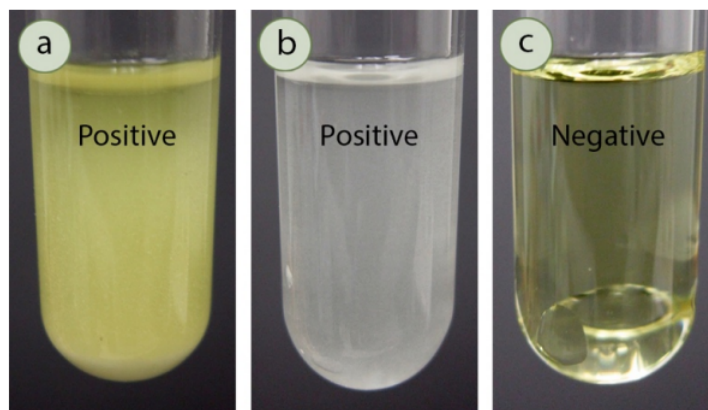


Figura 10: a) 1-clorobutano (positivo); b) 2-clorobutano (positivo); c) 2-cloro-2-metilpropano (negativo)

5 Teste para aldeídos

Agora, veremos teste para identificação de aldeídos!

5.1 Teste de Tollens

AgNO_3 em meio amoniacal \rightarrow o aldeído é oxidado! É uma reação de oxirredução, havendo formação de prata metálica, a qual forma um espelho de prata no tubo de ensaio realizado o teste. Veja:

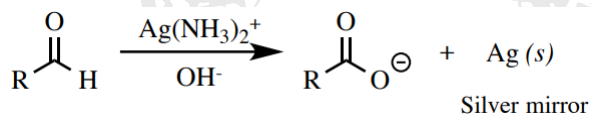
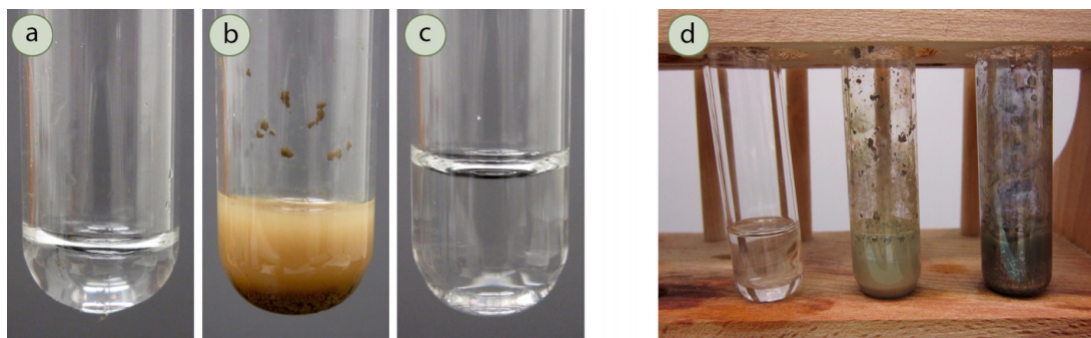


Figura 11: reação que ocorre no teste de Tollens

Observe a seguinte imagem:



É preparada uma solução de AgNO_3 e a ela se adiciona NaOH , havendo formação de AgOH , o qual se decompõe à Ag_2O (sólido marrom) e H_2O . Ao adicionar uma



solução de NH_3 , o precipitado se dissolve, deixando a solução límpida novamente (formação de complexo entre Ag e NH_3). Com isso adiciona-se algum aldeído e haverá formação de prata metálica.

5.2 Teste de Benedict

Oxidação de aldeídos usando uma solução de Cu(II) em meio básico e citrato (agente complexante - estabilizador), o qual complexa com o cobre. A evidência é um precipitado avermelhado (Cu_2O)

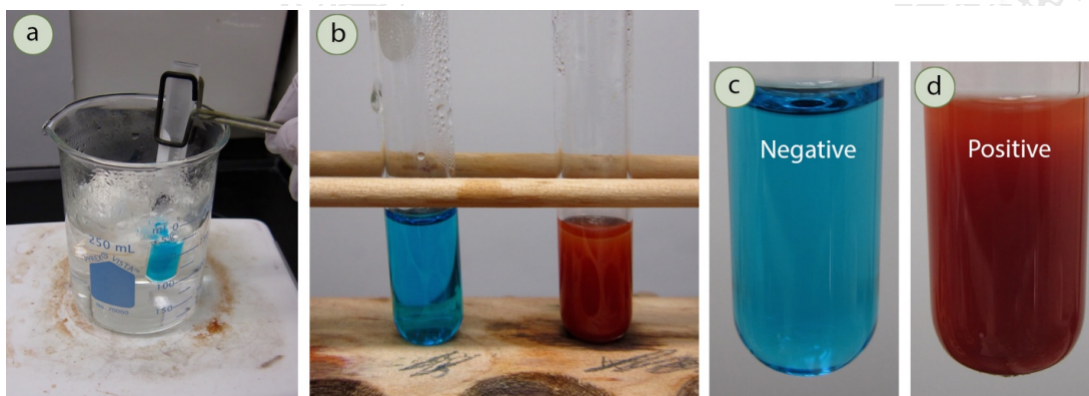
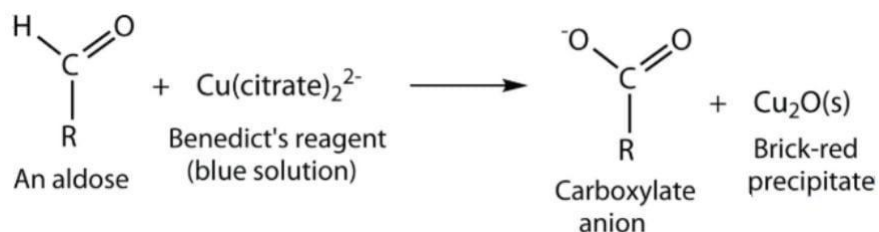
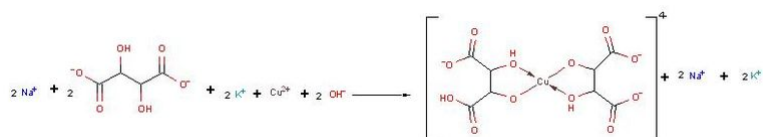


Figura 12: reação do teste de benedict

5.3 Teste de Fehling

Oxidação de aldeídos usando cobre(II) em meio básico e com tartarato (agente complexante-estabilizador) -> formação de precipitado vermelho (Cu_2O).



5.4 Teste do bissulfito (HSO_3^-)

Formação de precipitado branco

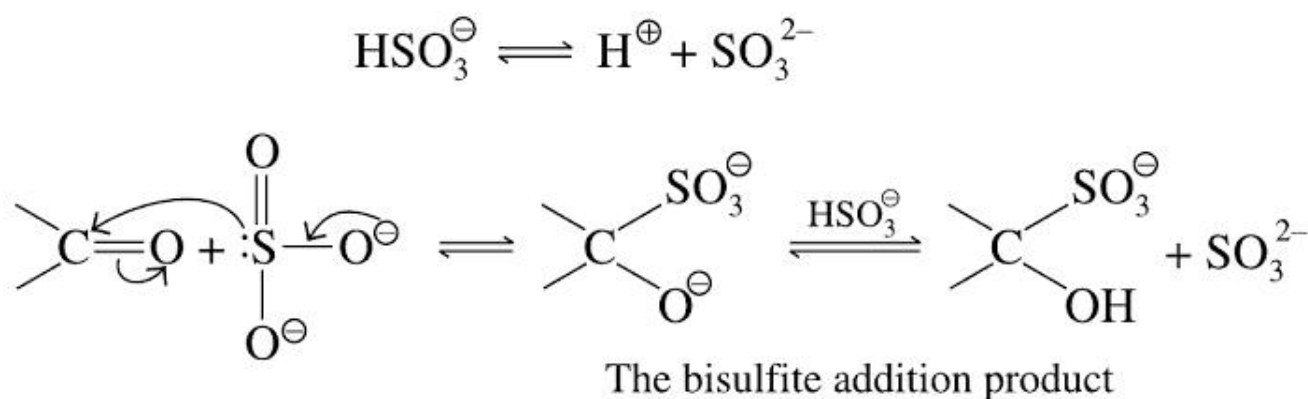


Figura 13: Teste do bissulfito

5.5 Teste da DNFH (dinitrofenil-hidrazina)/ Teste de Brady

Formação de precipitado laranja quando reage com carbonilas (C=O). Logo, dá positivo para aldeídos e cetonas.

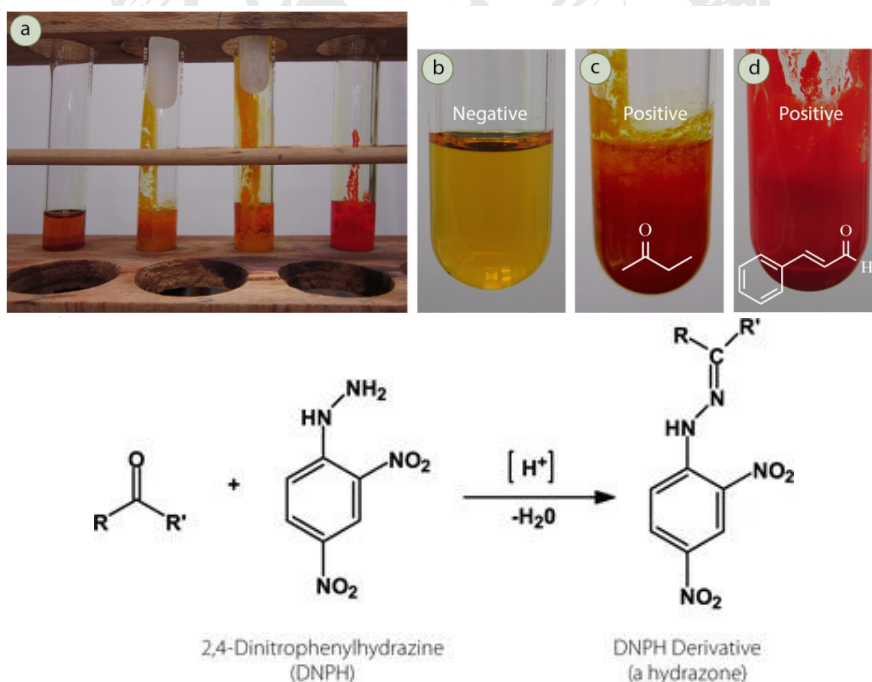


Figura 14: teste do DNFH

informação interessante!: a 2,4-dinitrofenil-hidrazina tem 4 nitrogênios, mas apenas um pode se envolver na reação com a carbonila: o nitrogênio vizinho aquele ligado ao fenil (N mais externo), uma vez que os grupos nitro não são nucleófilos e o N ligado ao fenil está com seu par não ligante ocupado por ressonância.



5.6 Teste da hidroxilamina

Uso de NH_2OH \rightarrow formação de oxima

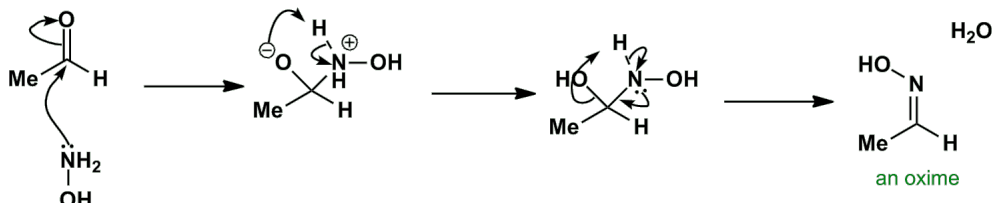


Figura 15: formação de oxima

5.7 Teste da semi-carbazida

Uso da semicarbazida para identificação de carbonilas.

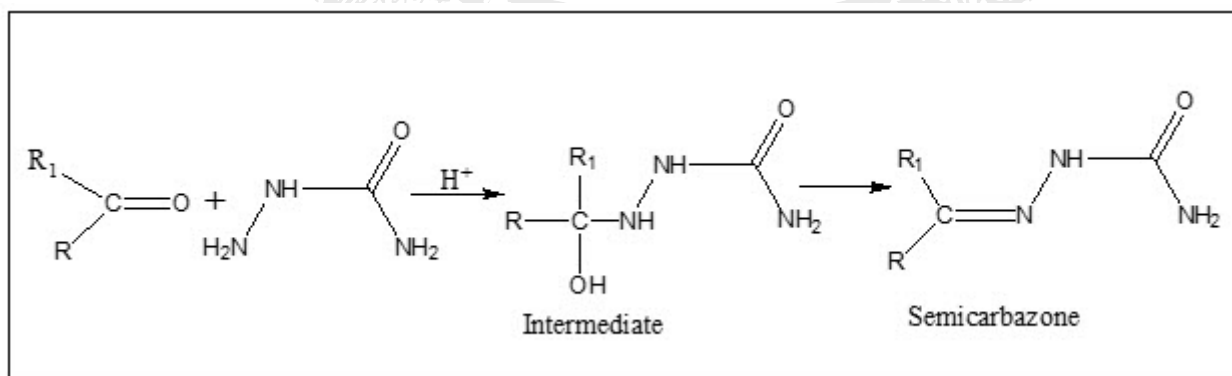


Figura 16: Reação que ocorre no teste da semicarbazida

6 Teste para cetonas

Os testes para aldeídos que não envolvem oxidação também valem para cetonas, pois esses envolvem reação com a carbonila, valendo também para cetonas, sendo estes os teste da 2,4-DNFH, teste da Hidroxilamina, teste da Semicarbazida, teste do bissulfito. Vejamos mais alguns teste que ocorrem com cetonas!

6.1 Teste do nitroprussiato de sódio

Formação de composto vermelho com metilcetonas

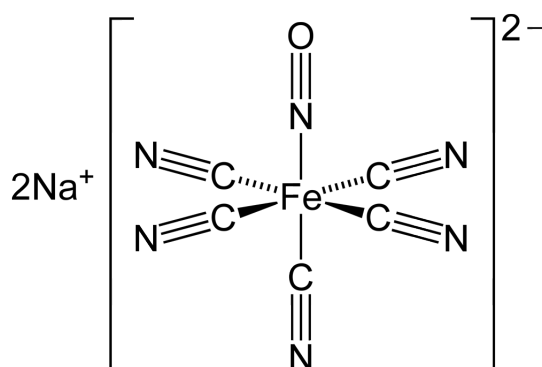


Figura 17: estrutura do nitroprussiato de sódio, usado para o teste

6.2 Teste do halofórmio

Identifica a presença de metil-cetonas por causa da formação de um precipitado. Essa reação geralmente é feita com I_2 , pois há formação de um precipitado amarelado (CHI_3). O mecanismo da reação envolve formação de enolato e a seguinte imagem descreve muito bem este. Para a formação de enolato, leva-se em consideração a acidez do carbono alfa (carbono vizinho ao carbono carbonílico), o qual em meio básico é arrancado e o enolato é formado.

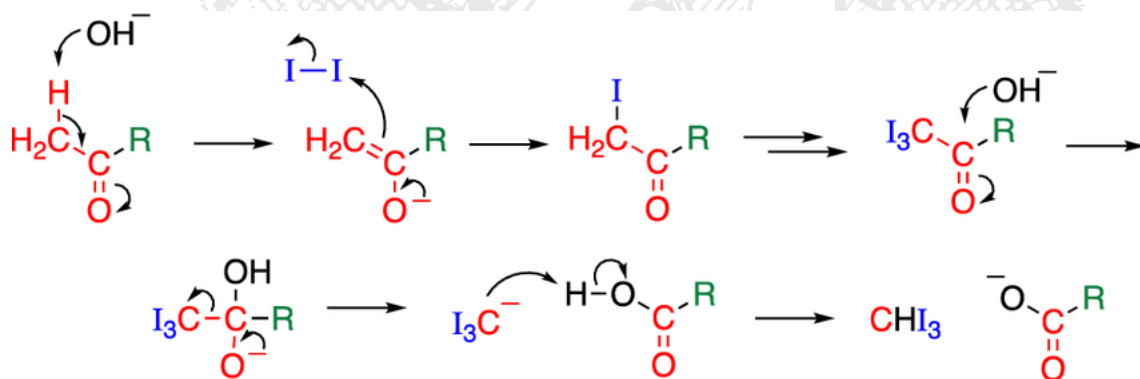


Figura 18: mecanismo do teste do halofórmio

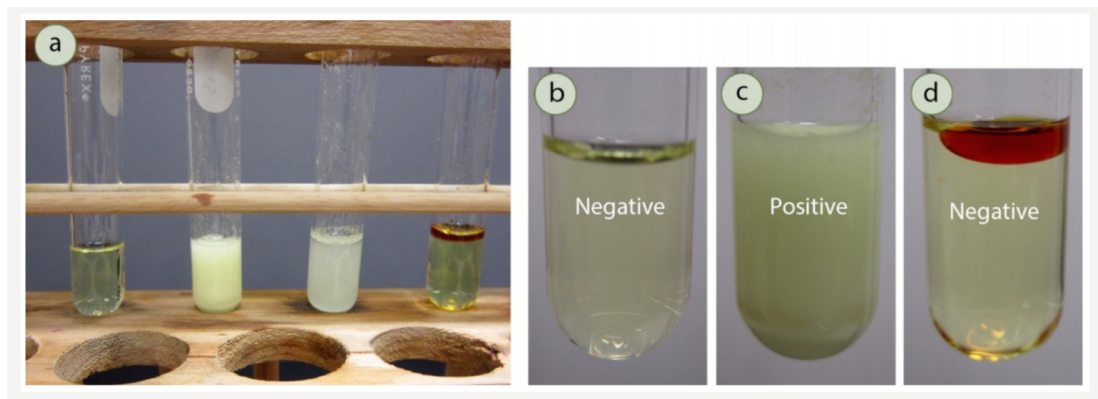


Figura 19: da esquerda para a direita: 1-propanol, 2-propanol, acetona, 1-octanol

6.3 Teste de Janovsky

Reação de metil-cetonas com meta-dinitrobenzeno em presença de base, dando uma cor roxa à solução. obs: dá positivo também para o etanal

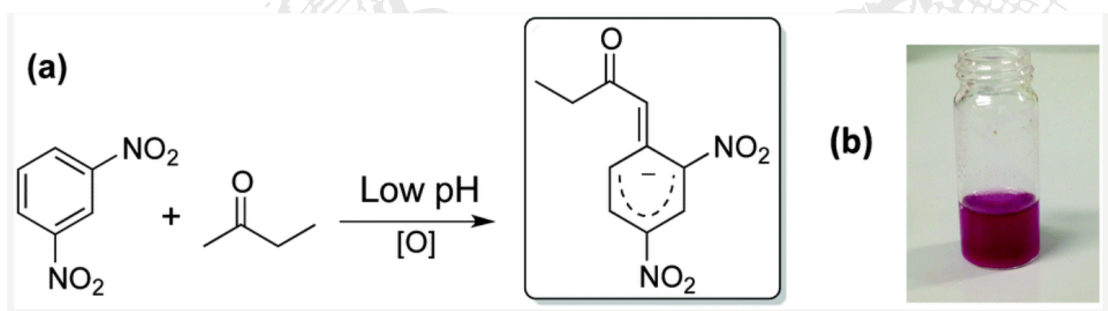


Figura 20: teste de Janovsky

7 Testes para ácidos carboxílicos

7.1 Teste do HCO_3^-

Formação de bolhas devido à evolução de CO_2 .

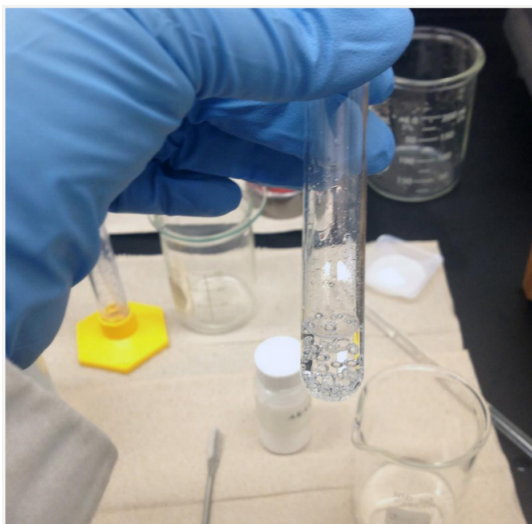


Figura 21: formação de CO_2 ao se colocar NaHCO_3 em uma solução contendo ácido carboxílico

7.2 Teste do papel de tornassol

LITMUS PAPER

The main use is to test whether the solution is acidic or alkaline.

| | Test with acid | Test with alkali |
|-------------------|----------------|------------------|
| Red litmus paper | No changes | Red → blue |
| Blue litmus paper | Blue → red | No changes |

Figura 22: funcionamento do teste do papel de tornassol

8 Testes para amidas

8.1 Teste do papel de tornassol

Já vimos que o papel de tornassol pode indicar a presença de ácidos carboxílicos, mas ele pode também indicar a presença de amidas, as quais, em suas reações de hidrólise, geram NH_3 , a qual muda o papel de tornassol.

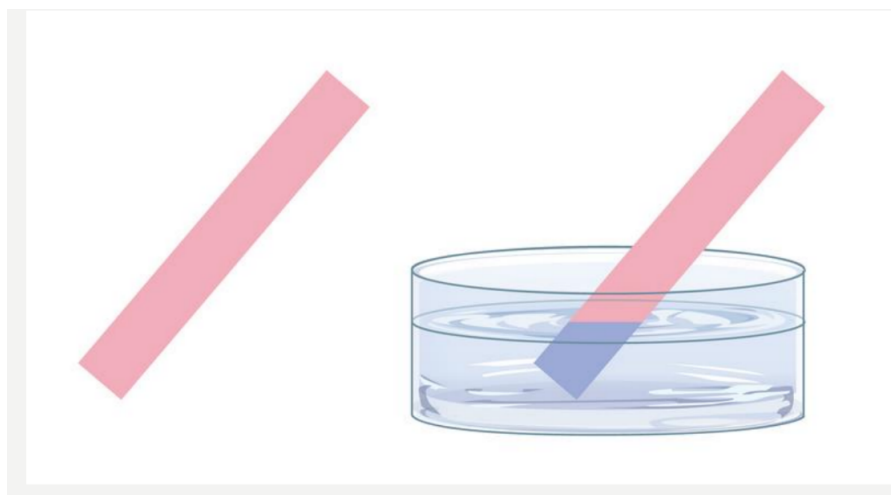


Figura 23

8.2 Teste do ácido hidroxâmico

: formação de complexo de cor roxa entre o ácido hidroxâmico e Fe^{3+} Teste dá positivo para amidas aromáticas

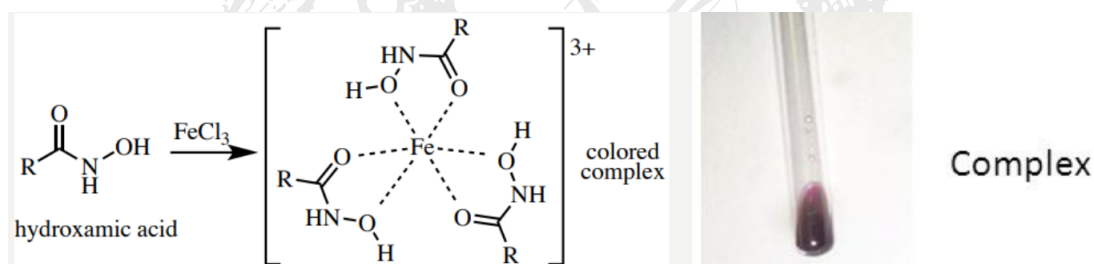


Figura 24: complexo roxo é formado com o Fe^{3+}

9 Teste para ésteres e cloretos de acila

9.1 Teste do hidroxamato

Mesma ideia do teste anterior, tudo é feito de modo a produzir o ácido hidroxâmico e formar um complexo colorido com Fe^{3+} .

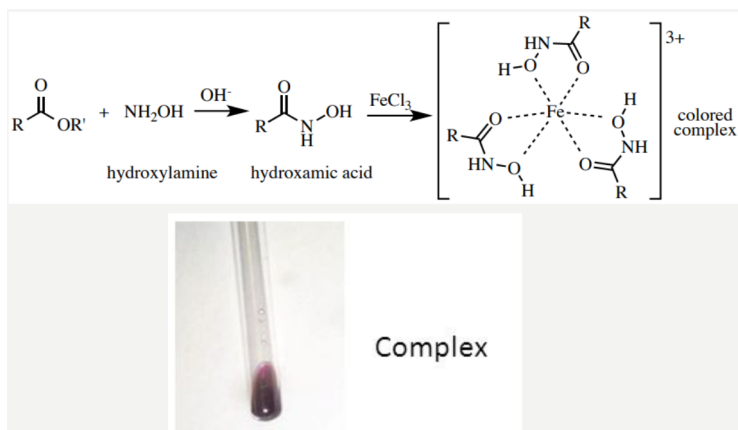


Figura 25: Caption

10 Teste para fenóis

10.1 Teste com cloreto férrico

Fenóis formam complexo violeta com Fe^{3+}

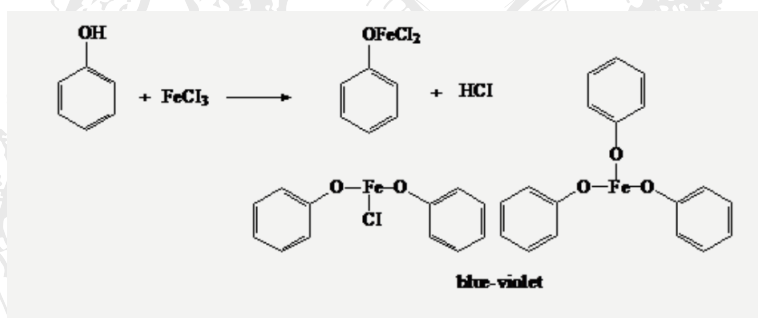


Figura 26: teste para identificação de fenóis com Fe^{3+}

Obs: esse teste tem uma utilização muito importante em umas das primeiras práticas de orgânica que fazemos em laboratório: síntese do ácido acetilsalicílico (aspirina)!

Após fazermos a filtração à vácuo do precipitado formado na reação, pegamos um pouco desse precipitado e testamos com FeCl_3 e, se ficar roxo, péssimas notícias: sua síntese não deu certo, uma vez que o ácido salicílico (mostrado abaixo) é um fenol substituído e o precipitado formado formar uma solução violeta significa que ainda há reagente. É importante lavar o sólido logo após a filtração para retirar possíveis traços de reagentes, mas se a coloração for intensa, é possível que a reação não tenha tido um bom rendimento.

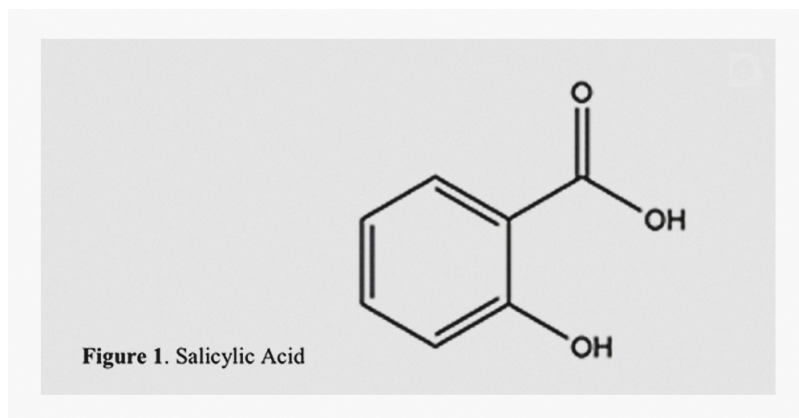


Figura 27: estrutura do ácido salicílico

10.2 Teste do Azo-dye

Sais de diazônio reagem com fenóis formando compostos coloridos.

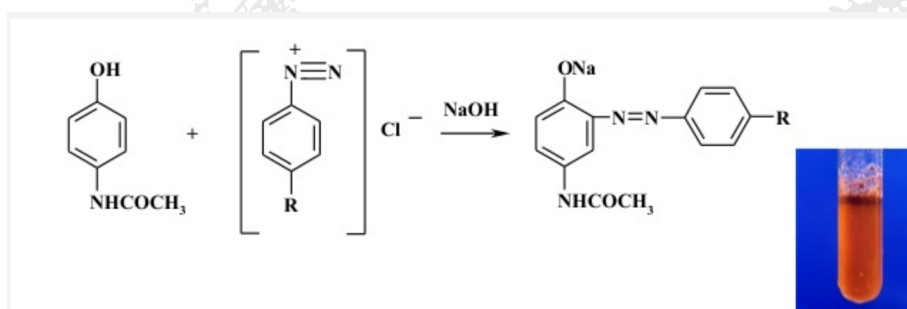


Figura 28: Teste do Azo-dye exemplificado

Fato curioso: esses compostos azo-dye são coloridos por causa da vasta ressonância que essas substâncias possui, onde esse "trânsito" de elétrons emitem energia que cai no visível e dá a característica da cor a essas substâncias.

10.3 Teste do indofenol

Reação com solução de amônia e hipoclorito de sódio para formar composto azul.

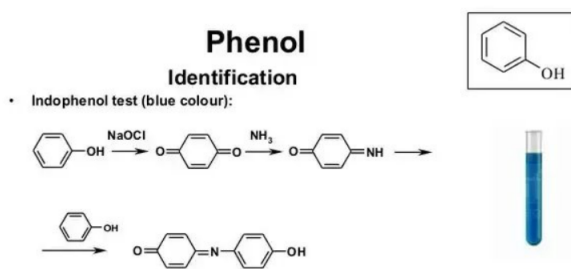


Figura 29: esquema do teste do indofenol

10.4 Teste da água de bromo

Adição de Br₂ ao fenol, havendo formação de um precipitado branco.

- Test with bromine water (white precipitate):

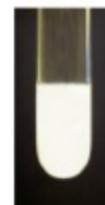
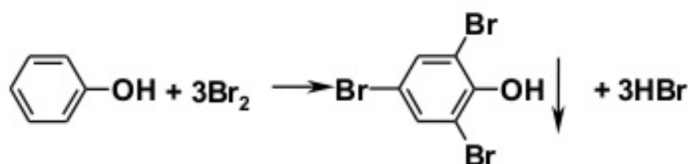


Figura 30: Teste da água de bromo dando o precipitado branco

Detalhe: o Br₂ é muito polarizável, então não há necessidade de um catalisador de Lewis para a adição do Br₂ à substância aromática. Tal fato se aplica ao fenol e à anilina.

10.5 Benzoilação

Fenóis reagem com cloreto de benzoila para formar ésteres que precipitam.

11 Testes para aminas

11.1 Nitroação de aminas



NO⁺ é o eletrófilo da vez

Aminas primárias: evolução de N₂

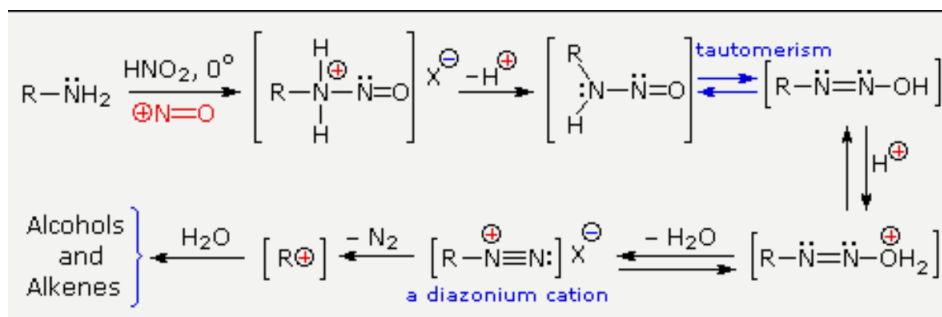


Figura 31: nitroação de aminas primárias

A formação do íon diazônio é favorável pois a ligação entre nitrogênios é muito forte e há possibilidade de formação de N₂, entropicamente favorável.

Aminas secundárias: formação de precipitado (nitrosamina)

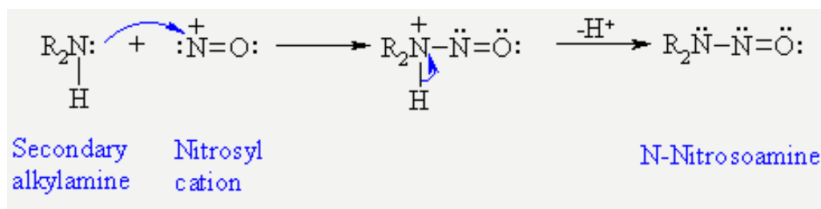


Figura 32: formação de nitrosamina

Aminas terciárias: não há reação! explicação: não há hidrogênio que o nitrogênio possa perder e assim ficar sem carga positiva.

11.2 Teste do Azo-dye para aminas

Reação com B-naftol de cátions diazônio de aminas primárias aromáticas – formação de composto colorido.

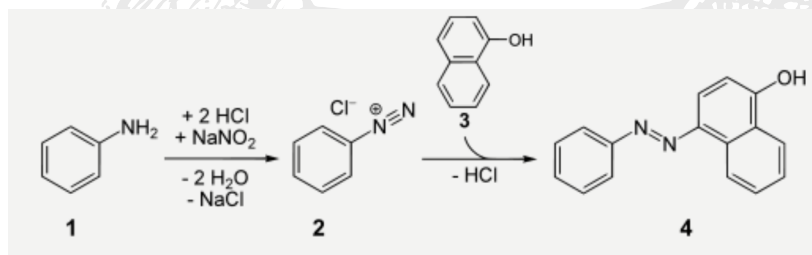


Figura 33: reação do teste do azo-dye para aminas

11.3 Teste de Hinsberg

Reação com cloreto de benzenossufonila, havendo formação de precipitado. Para reações com aminas primárias: há formação de um precipitado com propriedades ácidas, o qual é solúvel em bases.

Hinsberg Test

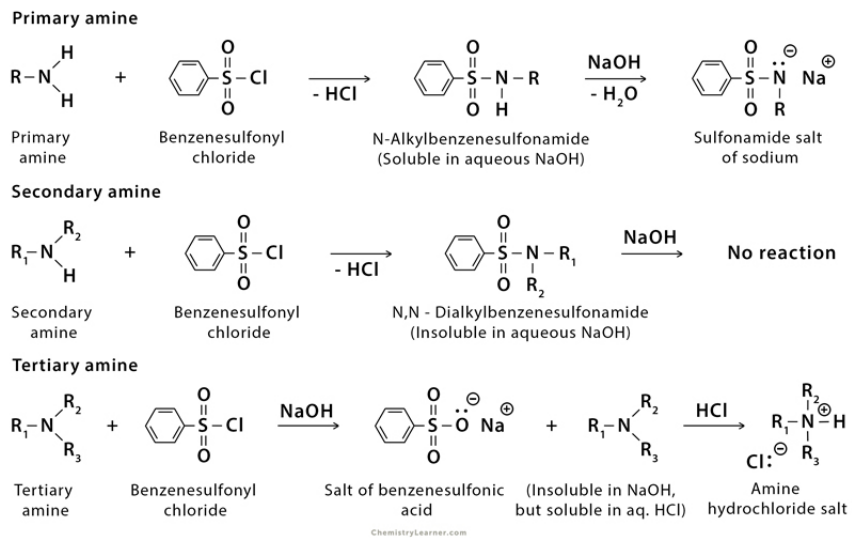


Figura 36: resumo das reações com aminas primárias, secundárias e terciárias



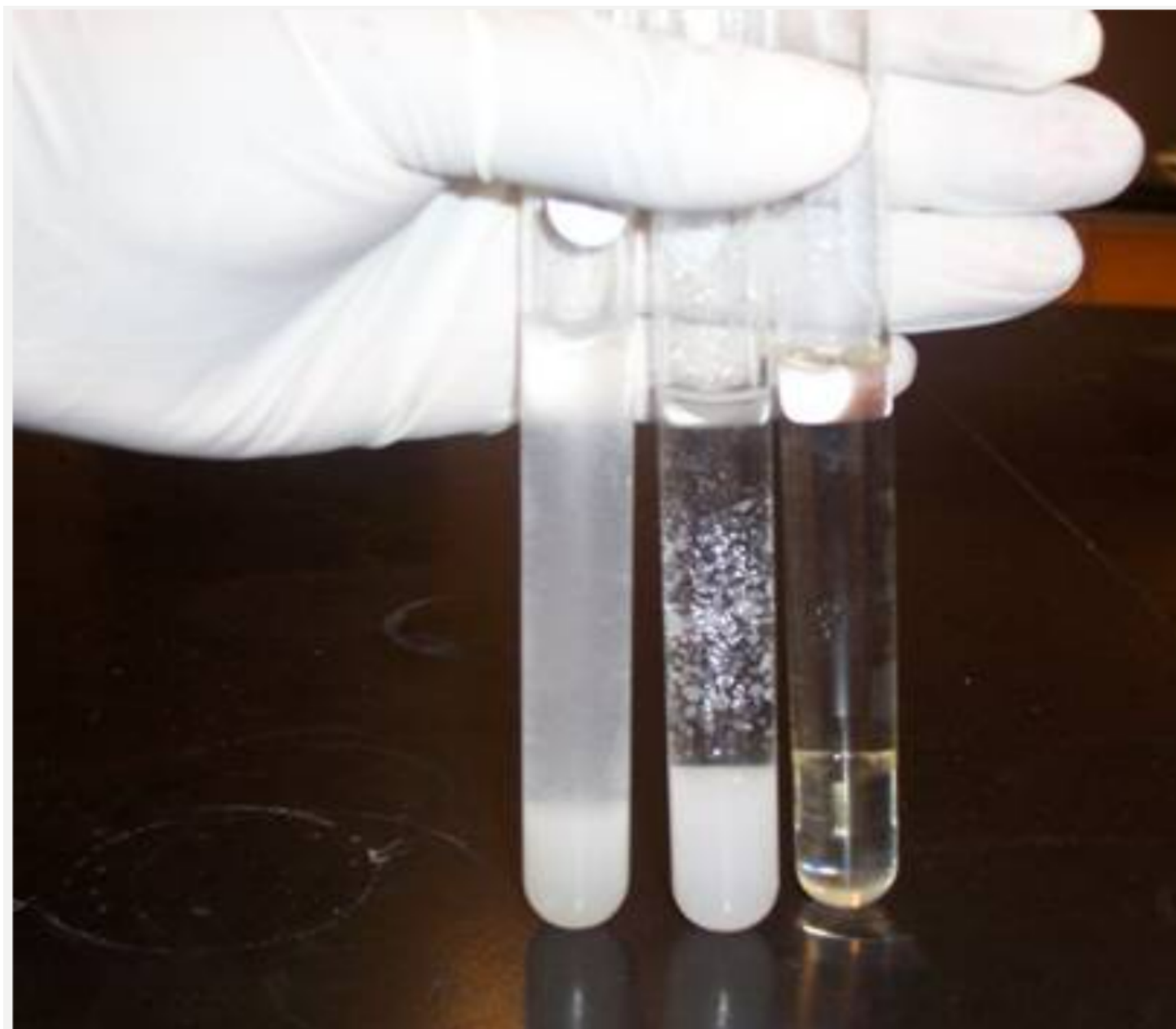


Figura 37: da esquerda para direita: teste de hinsberg para amina primária, secundária e terciária

12 Fim.

Esses são os testes orgânicos