Clube da Química
ClubedaQuimica.com

MATERIAL DE ESTUDO · QUÍMICA ORGÂNICA

Álcoois, Fenóis e Éteres

Resumo, tabelas, infográficos, mapa mental e questões comentadas para dominar classificação, nomenclatura, obtenção e as 45 reações mais cobradas das funções oxigenadas.

Classificação | Nomenclatura | Preparação de álcoois | Reações e testes dos álcoois | Fenóis

AUTORIA
Genilson Pereira Santana
@clube_da_quimica

SUMÁRIO

O que você encontra aqui

Por Genilson Pereira Santana

1 Resumo 3
Os cinco blocos do conteúdo e como usar o material

2 Tabelas 5
Classificação, nomenclatura e 45 reações em cinco tabelas

Tabela 1 · Classificação 5
Tabela 2 · Nomenclatura 6
Tabela 3 · Preparação de álcoois 7
Tabela 4 · Reações dos álcoois 8
Tabela 5 · Fenóis: obtenção e reações 9

3 Infográficos 10
Dez temas, um por página, com exemplo resolvido

1 · Álcool, fenol ou éter? 10
2 · Classificando os álcoois 11
3 · Nomenclatura 12
4 · Álcoois a partir de alcenos 13
5 · Redução e reagente de Grignard 14
6 · Propriedades físicas 15
7 · Reações dos álcoois 16
8 · Oxidação e testes de identificação 17
9 · Fenóis: acidez e obtenção 18
10 · Fenóis: reações do anel e do OH 19

4 Mapa mental 20
Todo o conteúdo conectado em uma página de revisão

5 Questões estilo ENEM comentadas 21
Vinte questões contextualizadas, com gabarito e resolução

6 Questionário A–D 31
Vinte itens de múltipla escolha para fixação

7 Gabarito do questionário 33
Respostas e justificativas curtas

8 Continue no Clube da Química 34
@clube_da_quimica · ClubedaQuimica.com

RESUMO

O essencial das funções com C–O

Este material organiza álcoois, fenóis e éteres em cinco blocos, com tabelas de consulta, infográficos, mapa mental e exercícios para fixação.

Álcoois, fenóis e éteres têm em comum uma ligação simples carbono–oxigênio, mas se comportam de maneiras bem diferentes. O etanol do combustível, a glicerina dos cosméticos, o fenol dos desinfetantes e o éter dos antigos anestésicos pertencem a essa família. Quem entende **onde o oxigênio está ligado** e **qual ligação se rompe em cada reação** consegue prever produtos sem decorar listas. As anotações de partida, com 18 páginas manuscritas em inglês, foram reorganizadas aqui em **45 reações numeradas**, com nomes na nomenclatura IUPAC usada no Brasil.

Os cinco blocos

1. Classificação

O que define a função é o carbono ao qual o oxigênio se liga. Nos **álcoois**, o OH está em carbono saturado (sp^3); nos **fenóis**, diretamente no anel aromático (carbono sp^2); nos **éteres**, o oxigênio fica entre dois carbonos (R–O–R′). Os álcoois ainda se dividem pelo número de hidroxilas (mono, di, tri e poliálcoois), pelo tipo de carbono (primário, secundário, terciário) e pela vizinhança (alílico, benzílico).

2. Nomenclatura

Na IUPAC, o álcool recebe o sufixo **-ol** com o número do carbono do OH (propan-2-ol). O nome usual usa “álcool + grupo + ílico” (álcool isopropílico). Fenóis são hidroxibenzenos e muitos mantêm nomes consagrados (cresol, resorcinol). Éteres são nomeados como **alcoxialcanos** (metoxietano) ou “éter + grupos + ílico”.

3. Preparação de álcoois

Há três grandes caminhos: **adicionar água a alcenos** (hidratação ácida e oximercuração seguem Markovnikov; hidroboração dá o produto anti-Markovnikov), **reduzir compostos carbonílicos** ($LiAlH_4$, $NaBH_4$, H_2/Ni) e **adicionar reagentes de Grignard** à carbonila. Hidrólise de haletos e de éteres completa a lista.

4. Reações e testes dos álcoois

Quando se rompe a ligação **O–H**, o álcool age como ácido fraco (alcóxidos) ou como nucleófilo (ésteres). Quando se rompe a ligação **C–O**, o OH é trocado por halogênio ou eliminado como água (alcenos). Na **oxidação**, álcool primário gera aldeído e ácido, secundário gera cetona e terciário resiste. Essas diferenças sustentam os testes de Lucas, do dicromato, do iodofórmio e de Victor Meyer.

5. Fenóis

O fenol é cerca de um milhão de vezes mais ácido que o etanol, porque o ânion fenóxido é estabilizado por ressonância. A hidroxila ativa o anel nas posições orto e para: bromação, nitração, Kolbe–Schmitt (ácido salicílico) e Reimer–Tiemann (salicilaldeído). Na indústria, o fenol vem do **processo do cumeno**, que também produz acetona.

ÁLCOOL

R–OH

OH em carbono sp^3
ex.: etanol, CH_3CH_2OH

FENOL

Ar–OH

OH no anel aromático
ex.: fenol, C_6H_5OH

ÉTER

R–O–R′

oxigênio entre dois carbonos
ex.: etoxietano, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

RESUMO

Como estudar com este material

A ordem das seções acompanha o caminho natural do estudo: consultar, visualizar, conectar e praticar.

ROTEIRO SUGERIDO

- **Tabelas:** leia cada linha procurando o padrão (reagente → o que muda na molécula). Marque as reações que ainda não reconhece.
- **Infográficos:** um tema por página, com esquema visual, regra prática e exemplo resolvido.
- **Mapa mental:** use para revisar tudo em uma página, na véspera da prova.
- **Questões estilo ENEM:** resolva antes de ler o comentário. O comentário mostra o raciocínio.
- **Questionário A–D:** vinte itens rápidos para medir a fixação. O gabarito fica em página separada.

ERROS QUE MAIS TIRAM PONTOS

- Chamar de fenol qualquer composto com anel e OH: no álcool benzílico o OH está na cadeia lateral.
- Classificar o álcool pelo número de OH quando a questão pede o tipo de carbono (1°, 2°, 3°).
- Esquecer a regra de Markovnikov na hidratação de alcenos assimétricos.
- Oxidar álcool terciário: sem H no carbono do OH, não há oxidação sem quebra da cadeia.
- Trocar as cores do teste do dicromato: o reagente é laranja ($Cr_2O_7^{2-}$) e o produto é verde (Cr^{3+}).
- Achar que éter faz ligação de hidrogênio entre suas moléculas: falta o H ligado ao oxigênio.

VALORES E CONDIÇÕES ÚTEIS

Ebulição do metanol	65 °C
Ebulição do etanol	78 °C
Ebulição do éter dimetílico	−24 °C
Ebulição do éter dietílico	35 °C
Desidratação a alceno	H_2SO_4 conc., 443 K (170 °C)
Desidrogenação com cobre	Cu, 573 K (300 °C)
Kolbe–Schmitt	CO_2, 400 K, 4–7 atm
Reimer–Tiemann	$CHCl_3$, NaOH(aq), 340 K
Processo Dow	NaOH, 623 K, 300 atm
pK_a do etanol / do fenol	≈ 16 / ≈ 10

SOBRE A SELEÇÃO

- O ponto de partida foi um carrossel de anotações manuscritas voltado a exames indianos (NEET, JEE). A capa e o slide de chamada ficaram de fora.
- Quatro pontos foram ajustados: o redutor "Ni/H_2O" foi corrigido para H_2/Ni; a cor laranja do dicromato é do Cr^{6+}, não do Cr^{3+}; a hidroboração usa H_2O_2 em meio básico; e as oxidações, listadas junto com a "quebra de C–O", ganharam grupo próprio.
- Hidroboração, oximercuração, Grignard, Victor Meyer, Kolbe–Schmitt e Reimer–Tiemann vão além do ENEM; aparecem em vestibulares específicos e na graduação.

TABELA 1 DE 5

Classificação

Como reconhecer cada classe de álcool, fenol e éter a partir da estrutura.

CLASSE	EXEMPLO	NOME	COMO RECONHECER
ÁLCOOIS · PELA CADEIA			
Alifático	CH_3CH_2OH	Etanol	OH em carbono sp^3 de cadeia aberta
Aromático	$C_6H_5–CH_2OH$	Fenilmetanol (álcool benzílico)	Há anel, mas o OH está na cadeia lateral
ÁLCOOIS · PELO NÚMERO DE HIDROXILAS			
Monoálcool	CH_3CH_2OH	Etanol	1 grupo OH
Diálcool (diol)	$HOCH_2–CH_2OH$	Etano-1,2-diol (etilenoglicol)	2 grupos OH; anticongelante
Triálcool (triol)	$HOCH_2–CH(OH)–CH_2OH$	Propano-1,2,3-triol (glicerol)	3 grupos OH; umectante
Poliálcool (poliol)	$HOCH_2–(CHOH)_4–CH_2OH$	Alditol, como o sorbitol	Vários OH; adoçantes
ÁLCOOIS · PELO CARBONO LIGADO AO OH			
Primário (1°)	$CH_3–CH_2–OH$	Etanol	Carbono do OH ligado a 1 carbono
Secundário (2°)	$CH_3–CH(OH)–CH_3$	Propan-2-ol	Carbono do OH ligado a 2 carbonos
Terciário (3°)	$(CH_3)_3C–OH$	2-Metilpropan-2-ol	Carbono do OH ligado a 3 carbonos
ÁLCOOIS · PELA VIZINHANÇA DO CARBONO			
Alílico	$CH_2=CH–CH_2OH$	Prop-2-en-1-ol (álcool alílico)	OH em C sp^3 vizinho de uma dupla C=C
Benzílico	$C_6H_5–CH_2OH$	Álcool benzílico	OH em C sp^3 ligado ao anel aromático
FENÓIS · PELO NÚMERO DE HIDROXILAS NO ANEL			
Monofenol	C_6H_5OH	Fenol (benzenol)	OH direto em carbono sp^2 do anel
Difenol	$C_6H_4(OH)_2$	Resorcinol (benzeno-1,3-diol)	2 OH no anel
Trifenol	$C_6H_3(OH)_3$	Hidroxiquinol (benzeno-1,2,4-triol)	3 OH no anel
ÉTERES			
Simétrico	$CH_3–O–CH_3$	Metoximetano (éter dimetílico)	Dois grupos iguais
Assimétrico	$CH_3–O–CH_2CH_3$	Metoxietano	Grupos diferentes
Alifático	$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$	Etoxietano (éter dietílico)	Só grupos alquila
Aromático	$C_6H_5–O–CH_3$	Metoxibenzeno (anisol)	Ao menos um grupo arila

TABELA 2 DE 5

Nomenclatura

Nome IUPAC, nome usual e, para os álcoois, o antigo sistema carbinol (derivados do metanol).

FÓRMULA	NOME IUPAC	NOME USUAL	CARBINOL / OBSERVAÇÃO
ÁLCOOIS			
CH_3OH	**Metanol**	Álcool metílico	Carbinol
CH_3CH_2OH	**Etanol**	Álcool etílico	Metilcarbinol
$CH_3CH(OH)CH_3$	**Propan-2-ol**	Álcool isopropílico	Dimetilcarbinol
$(CH_3)_3COH$	**2-Metilpropan-2-ol**	Álcool *terc*-butílico	Trimetilcarbinol
$CH_2{=}CHCH_2OH$	**Prop-2-en-1-ol**	Álcool alílico	Alílico primário
$CH_2{=}CHCH(OH)CH_3$	**But-3-en-2-ol**	—	Alílico secundário
$CH_2{=}CHC(CH_3)_2OH$	**2-Metilbut-3-en-2-ol**	—	Alílico terciário
$C_6H_5CH_2OH$	**Fenilmetanol**	Álcool benzílico	Benzílico primário
$C_6H_5CH(OH)CH_3$	**1-Feniletanol**	—	Benzílico secundário
$C_6H_5CH_2CH_2OH$	**2-Feniletanol**	Álcool fenetílico	OH longe do anel: não é benzílico
$C_6H_5C(CH_3)_2OH$	**2-Fenilpropan-2-ol**	—	Benzílico terciário
FENÓIS			
C_6H_5OH	**Fenol (benzenol)**	Ácido carbólico, ácido fênico	Hidroxibenzeno
$CH_3{-}C_6H_4{-}OH$ (orto)	**2-Metilfenol**	*o*-Cresol	Posições 1,2 = orto
$OHC{-}C_6H_4{-}OH$ (orto)	**2-Hidroxibenzaldeído**	Salicilaldeído	O aldeído tem prioridade no nome
ÉTERES			
$CH_3{-}O{-}CH_3$	**Metoximetano**	Éter dimetílico	Simétrico
$CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3$	**Etoxietano**	Éter dietílico (éter comum)	Simétrico
$CH_3{-}O{-}CH_2CH_3$	**Metoxietano**	Éter etílico e metílico	Assimétrico
$C_6H_5{-}O{-}CH_3$	**Metoxibenzeno**	Éter fenílico e metílico (anisol)	Aromático
$C_6H_5{-}O{-}CH_2CH_3$	**Etoxibenzeno**	Éter etílico e fenílico (fenetol)	Aromático

TABELA 3 DE 5

Preparação de álcoois

12 métodos, numerados na sequência geral do material.

Nº	MÉTODO	REAGENTES E CONDIÇÕES	EXEMPLO	OBSERVAÇÃO
A PARTIR DE HIDROCARBONETOS				
1	Oxidação de alcano com H terciário	$KMnO_4$, Δ	$(CH_3)_3C–H \rightarrow (CH_3)_3C–OH$	Só o C–H terciário reage
2	Hidratação ácida de alceno	H_2O / H^+	$CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$	Markovnikov: propan-2-ol
3	Hidroboração–oxidação	1) BH_3, THF 2) H_2O_2, OH^-	$CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$	Anti-Markovnikov: álcool 1°
4	Oximercuração–desmercuração	1) $Hg(OAc)_2$, H_2O 2) $NaBH_4$	$CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$	Markovnikov, sem rearranjo
A PARTIR DE HALETOS E ÉTERES				
5	Hidrólise de haleto de alquila	KOH(aq) ou Ag_2O úmido	$CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3CH_2OH$	Substituição nucleofílica
6	Hidrólise ácida de éter	H_2SO_4 diluído	$CH_3OCH_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + CH_3CH_2OH$	Um éter gera dois álcoois
POR REDUÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS				
7	Redução de aldeído	$LiAlH_4$ ou $NaBH_4$; H^+	$R–CHO \rightarrow R–CH_2OH$	Forma álcool 1°
8	Redução de cetona	$NaBH_4$; H^+	$R–CO–R' \rightarrow R–CH(OH)–R'$	Forma álcool 2°
9	Redução de aldeído insaturado	$LiAlH_4$; H^+	$CH_3CH=CH–CHO \rightarrow CH_3CH=CH–CH_2OH$	A dupla C=C é preservada
10	Redução de ácido carboxílico	$LiAlH_4$; H^+	$CH_3COOH \rightarrow CH_3CH_2OH$	$NaBH_4$ não reduz ácido
11	Redução de derivados de ácido	$LiAlH_4$; H^+	$CH_3COCl \rightarrow CH_3CH_2OH$ $CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3OH$ $(CH_3CO)_2O \rightarrow 2\ CH_3CH_2OH$	Amida é exceção: forma amina, $CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$
COM REAGENTE DE GRIGNARD				
12	Adição de RMgX à carbonila	1) RMgX, éter 2) H_3O^+	$HCHO \rightarrow$ álcool 1° $R'CHO \rightarrow$ álcool 2° $R'_2CO \rightarrow$ álcool 3°	Aumenta a cadeia carbônica

TABELA 4 DE 5

Reações dos álcoois

16 reações, agrupadas pela ligação que se rompe. Os testes de identificação estão no infográfico 08.

Nº	REAÇÃO	REAGENTE	EQUAÇÃO	OBSERVAÇÃO
RUPTURA DA LIGAÇÃO O–H (EXEMPLO: ETANOL)				
13	Metal alcalino	Na ou K	$2\ CH_3CH_2OH + 2\ Na \rightarrow 2\ CH_3CH_2ONa + H_2$	Forma alcóxido; álcool é ácido fraco
14	Hidreto metálico	MH (ex.: NaH)	$CH_3CH_2OH + MH \rightarrow CH_3CH_2OM + H_2$	Base forte arranca o H do OH
15	Amideto de sódio	$NaNH_2$	$CH_3CH_2OH + NaNH_2 \rightarrow CH_3CH_2ONa + NH_3$	Libera amônia
16	Esterificação de Fischer	CH_3COOH / H^+	$\rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$	Reversível; remove-se a água
17	Acilação com cloreto de ácido	CH_3COCl / piridina	$\rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + HCl$	Rápida e irreversível
18	Acilação com anidrido	$(CH_3CO)_2O / H^+$	$\rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + CH_3COOH$	Usada na síntese da aspirina
19	Reagente de Grignard	RMgX	$\rightarrow CH_3CH_2OMgX + R–H$	O álcool destrói o Grignard
RUPTURA DA LIGAÇÃO C–O				
20	Haleto de hidrogênio	HX / $ZnCl_2$ anidro	$R–OH + HX \rightarrow R–X + H_2O$	Base do teste de Lucas
21	Tri-haleto de fósforo	PX_3, Δ	$3\ R–OH + PX_3 \rightarrow 3\ R–X + H_3PO_3$	X = Cl, Br
22	Penta-haleto de fósforo	PX_5	$R–OH + PX_5 \rightarrow R–X + POX_3 + HX$	Ex.: PCl_5
23	Fósforo vermelho e halogênio	P vermelho / X_2	$R–OH \rightarrow R–X + H_3PO_3$	PX_3 se forma no meio
24	Cloreto de tionila	$SOCl_2$ / piridina	$R–OH + SOCl_2 \rightarrow R–Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$	Subprodutos gasosos
25	Desidratação	H_2SO_4 ou H_3PO_4 conc., 443 K	álcool → alceno + H_2O	Eliminação intramolecular
OXIDAÇÃO				
26	Oxidação branda	PCC ($CrO_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$)	$R–CH_2OH \rightarrow R–CHO$	Para no aldeído
27	Oxidação enérgica	$KMnO_4/H^+$ ou $K_2Cr_2O_7/H^+$	1°: $R–CH_2OH \rightarrow R–CHO \rightarrow R–COOH$ 2°: $R_2CHOH \rightarrow R_2C=O$	Álcool 3° não oxida
28	Desidrogenação catalítica	Cu, 573 K	1° → aldeído · 2° → cetona · 3° → alceno	O álcool 3° desidrata

TABELA 5 DE 5

Fenóis: obtenção e reações

17 reações, numeradas na sequência geral do material.

Nº	REAÇÃO	REAGENTES E CONDIÇÕES	EQUAÇÃO OU PRODUTO	OBSERVAÇÃO
OBTENÇÃO DO FENOL				
29	Fusão alcalina do benzenossulfonato	1) NaOH, Δ · 2) H^+	$C_6H_5SO_3Na \rightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$	Rota clássica de laboratório
30	Hidrólise de sal de diazônio	H_2O, aquecimento	$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$	Parte da anilina
31	Descarboxilação do ácido salicílico	NaOH + CaO, Δ	$HOC_6H_4COOH \rightarrow C_6H_5OH + Na_2CO_3$	Cal sodada remove o CO_2
32	Oxidação de reagente de Grignard	1) O_2 · 2) H_2O	$C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5OMgBr \rightarrow C_6H_5OH$	Coproduto: Mg(OH)Br
33	Oxidação direta do benzeno	[O], V_2O_5, 300 °C	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH$	Catálise heterogênea
34	Processo do cumeno	1) O_2, 130 °C 2) H_2SO_4, H_2O, 100 °C	cumeno → hidroperóxido de cumeno → $C_6H_5OH + CH_3COCH_3$	Principal rota industrial; gera acetona
35	Processo Dow	1) NaOH, 623 K, 300 atm 2) H^+	$C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$	Parte do clorobenzeno
REAÇÕES DO FENOL				
36	Formação de fenóxido	Na ou NaOH	$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5ONa$	Fenol é ácido ($pK_a \approx 10$)
37	Sulfonação	H_2SO_4, 373 K	ácidos *o*- e *p*-hidroxibenzenossulfônicos	OH orienta orto e para
38	Oxidação	$Na_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4	fenol → *p*-benzoquinona	Anel perde a aromaticidade
39	Hidrogenação	H_2, Ni, 533 K	fenol → ciclo-hexanol	Anel saturado
40	Redução com zinco	Zn em pó, Δ	$C_6H_5OH + Zn \rightarrow C_6H_6 + ZnO$	Remove o oxigênio
41	Kolbe–Schmitt	1) NaOH · 2) CO_2, 400 K, 4–7 atm · 3) H^+	fenol → ácido salicílico	Precursor da aspirina
42	Reimer–Tiemann	$CHCl_3$, NaOH(aq), 340 K; H^+	fenol → salicilaldeído	Entra –CHO em orto
43	Alquilação de Friedel–Crafts	CH_3Cl, $AlCl_3$ anidro	fenol → *p*-cresol (principal) + *o*-cresol	Entra $–CH_3$
44	Nitração	HNO_3 conc. / H_2SO_4 conc.	fenol → 2,4,6-trinitrofenol	Ácido pícrico
45	Bromação	3 Br_2(aq)	fenol → 2,4,6-tribromofenol + 3 HBr	Precipitado branco, sem catalisador

INFOGRÁFICO 01

Álcool, fenol ou éter?

O carbono ao qual o oxigênio se liga define a função.

ÁLCOOL

R–OH

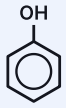
$CH_3–CH_2–OH$

etanol

- OH ligado a carbono **saturado (sp^3)**
- Sufixo **-ol**
- Combustíveis, bebidas, solventes, antissépticos

FENOL

Ar–OH



fenol

- OH ligado **direto ao anel** aromático (C sp^2)
- Mais ácido que os álcoois
- Desinfetantes, resinas, fármacos

ÉTER

R–O–R′

$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$

etoxietano (éter dietílico)

- Oxigênio **entre dois carbonos**
- Sem H ligado ao oxigênio
- Solventes, antigos anestésicos

O QUE MUDA NAS PROPRIEDADES

PROPRIEDADE	ÁLCOOL	FENOL	ÉTER
Ligação de hidrogênio entre as próprias moléculas	Sim	Sim	Não
Ligação de hidrogênio com a água	Sim	Sim	Sim (só como receptor)
Ponto de ebulição (massas molares próximas)	Alto	Alto	Baixo
Acidez do grupo	Muito fraca ($pK_a \approx 16$)	Fraca ($pK_a \approx 10$)	Não é ácido
Reage com NaOH(aq)?	Não	Sim, forma fenóxido	Não

MESMA FÓRMULA, FUNÇÕES DIFERENTES

Álcoois e éteres podem ser **isômeros de função**:

- **C_2H_6O** etanol (CH_3CH_2OH) e metoximetano (CH_3OCH_3)
- **$C_4H_{10}O$** butan-1-ol e etoxietano
- **C_7H_8O** álcool benzílico, cresóis e anisol

TESTE RÁPIDO DE CLASSIFICAÇÃO

- Achou OH? Olhe o carbono vizinho.
- Carbono do OH faz só ligações simples → **álcool**.
- Carbono do OH pertence ao anel benzênico → **fenol**.
- Oxigênio sem H, preso a dois carbonos → **éter**.
- OH em C=C fora de anel aromático é **enol**, instável.

EXEMPLO RESOLVIDO

Classifique: (I) $C_6H_5–CH_2–OH$, (II) $C_6H_5–OH$ e (III) $C_6H_5–O–CH_3$.

(I) é **álcool**: o OH está no CH_2, carbono saturado ligado ao anel (álcool benzílico). (II) é **fenol**: OH direto no anel. (III) é **éter**: oxigênio entre o anel e a metila (anisol).

Atenção: ter anel aromático e hidroxila na mesma molécula não basta para ser fenol. O que decide é o carbono em que o OH está preso.

INFOGRÁFICO 02

Classificando os álcoois

Três perguntas: que carbono, quantos OH e qual a vizinhança.

1 · A QUE TIPO DE CARBONO O OH ESTÁ LIGADO?

PRIMÁRIO (1°)

$R–CH_2–OH$

carbono do OH ligado a **1** carbono

$CH_3–CH_2–OH$

etanol

SECUNDÁRIO (2°)

$R_2CH–OH$

carbono do OH ligado a **2** carbonos

$CH_3–CH(OH)–CH_3$

propan-2-ol

TERCIÁRIO (3°)

$R_3C–OH$

carbono do OH ligado a **3** carbonos

$(CH_3)_3C–OH$

2-metilpropan-2-ol

2 · QUANTAS HIDROXILAS A MOLÉCULA TEM?

CLASSE	EXEMPLO	NOME	ONDE APARECE
Monoálcool	**CH_3CH_2OH**	Etanol	Combustível, bebidas, álcool 70 %
Diálcool	**$HOCH_2–CH_2OH$**	Etano-1,2-diol (etilenoglicol)	Anticongelante de radiadores
Triálcool	**$HOCH_2–CH(OH)–CH_2OH$**	Propano-1,2,3-triol (glicerol)	Umectante em cosméticos
Poliálcool	**$HOCH_2–(CHOH)_4–CH_2OH$**	Sorbitol (um alditol)	Adoçante em produtos sem açúcar

3 · QUEM É O VIZINHO DO CARBONO DO OH?

ALÍLICO

OH em carbono sp^3 **vizinho de uma dupla C=C.**

$CH_2=CH–CH_2OH$	prop-2-en-1-ol · 1°
$CH_2=CH–CH(OH)–CH_3$	but-3-en-2-ol · 2°
$CH_2=CH–C(CH_3)_2OH$	2-metilbut-3-en-2-ol · 3°

BENZÍLICO

OH em carbono sp^3 **ligado ao anel aromático.**

$C_6H_5–CH_2OH$	álcool benzílico · 1°
$C_6H_5–CH(OH)–CH_3$	1-feniletanol · 2°
$C_6H_5–C(CH_3)_2OH$	2-fenilpropan-2-ol · 3°

POR QUE ISSO IMPORTA

1° oxida a aldeído e ácido · 2° oxida a cetona · 3° não oxida

A classificação pelo carbono prevê o comportamento em oxidações, no teste de Lucas e na desidratação.

EXEMPLO RESOLVIDO

Classifique o but-3-en-2-ol, $CH_2=CH–CH(OH)–CH_3$, pelos três critérios.

O carbono do OH liga-se a dois carbonos: **secundário**. Há um único OH: **monoálcool**. O carbono do OH é vizinho da dupla C=C: **alílico**.

Atenção: o metanol (CH_3OH) não tem carbono vizinho, mas é tratado como álcool primário, pois se oxida a aldeído (metanal) e a ácido (metanoico).

INFOGRÁFICO 03

Nomenclatura

Como ler e montar nomes de álcoois, fenóis e éteres.

ANATOMIA DE UM NOME IUPAC

prop	an	-2-	ol
3 carbonos	só ligações simples	posição do OH	função álcool

$CH_3–CH(OH)–CH_3$ = propan-2-ol

PASSO A PASSO

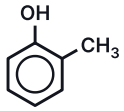
1. Escolha a maior cadeia que contém o carbono do OH.
2. Numere a partir da ponta mais próxima do OH.
3. Troque o **-o** final do hidrocarboneto por **-ol** e indique a posição.
4. Cite ramificações em ordem alfabética. Dois OH: **-diol**; três: **-triol**.

ÁLCOOIS: TRÊS JEITOS DE CHAMAR A MESMA MOLÉCULA

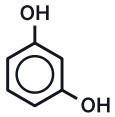
FÓRMULA	IUPAC	USUAL (ÁLCOOL + GRUPO + ÍLICO)	SISTEMA CARBINOL
CH_3OH	**Metanol**	Álcool metílico	Carbinol
CH_3CH_2OH	**Etanol**	Álcool etílico	Metilcarbinol
$CH_3CH(OH)CH_3$	**Propan-2-ol**	Álcool isopropílico	Dimetilcarbinol
$(CH_3)_3COH$	**2-Metilpropan-2-ol**	Álcool *terc*-butílico	Trimetilcarbinol

FENÓIS

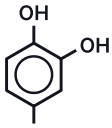
O anel com OH é o **fenol**. Com outro grupo, indica-se a posição por número ou por orto (1,2), meta (1,3) e para (1,4).



2-metilfenol
o-cresol



benzeno-1,3-diol
resorcinol



benzeno-1,2,4-triol
hidroxiquinol

ÉTERES

IUPAC: grupo menor + **oxi** + nome do hidrocarboneto do grupo maior.

Usual: éter + nomes dos grupos + ílico.

$CH_3–O–CH_3$	metoximetano · éter dimetílico
$CH_3–O–CH_2CH_3$	metoxietano · éter etílico e metílico
$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$	etoxietano · éter dietílico
$C_6H_5–O–CH_3$	metoxibenzeno · anisol
$C_6H_5–O–CH_2CH_3$	etoxibenzeno · fenetol

EXEMPLO RESOLVIDO

Dê o nome IUPAC de $CH_3–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–OH$.

A maior cadeia com o OH tem 4 carbonos (butan-). Numerando a partir do OH, a hidroxila fica no C1 e a metila no C3: **3-metilbutan-1-ol** (álcool isoamílico).

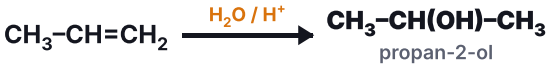
Atenção: em provas brasileiras ainda aparece a forma antiga com o número na frente (2-propanol). As duas indicam a mesma substância; a recomendação atual da IUPAC é propan-2-ol.

INFOGRÁFICO 04

Álcoois a partir de alcenos

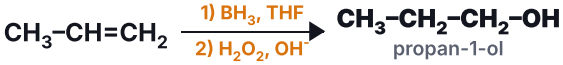
Três formas de adicionar água à dupla e onde o OH vai parar.

REAÇÃO 2 · HIDRATAÇÃO ÁCIDA



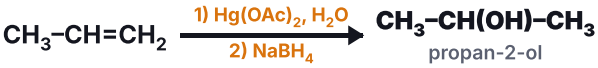
Markovnikov. Passa por carbocátion; pode haver rearranjo em cadeias maiores.

REAÇÃO 3 · HIDROBORAÇÃO–OXIDAÇÃO



Anti-Markovnikov. O OH entra no carbono menos substituído: caminho para álcool primário.

REAÇÃO 4 · OXIMERCURAÇÃO–DESMERCURAÇÃO



Markovnikov, sem rearranjo. Não forma carbocátion livre.

REGRA DE MARKOVNIKOV

O H vai para o carbono da dupla que já tem mais H.

O OH fica no carbono mais substituído, que forma o carbocátion mais estável (3° > 2° > 1°).

ETANOL NA INDÚSTRIA

Hidratação do eteno

$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$

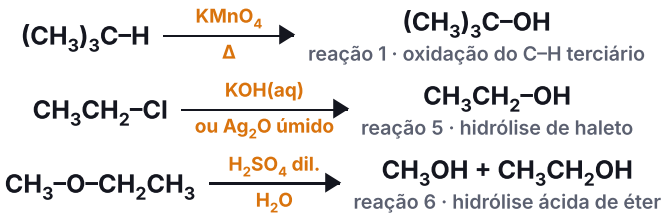
catalisador ácido (H_3PO_4), alta temperatura e pressão

Fermentação

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$

leveduras; rota do etanol de cana no Brasil

OUTROS CAMINHOS A PARTIR DE HIDROCARBONETOS E DERIVADOS



EXEMPLO RESOLVIDO

Qual o principal produto da hidratação ácida do but-1-eno, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$?

O H entra no C1, que já tem dois hidrogênios, e o OH no C2: forma-se **butan-2-ol**, álcool secundário. Para obter butan-1-ol a partir do mesmo alceno, usa-se a hidroboração–oxidação.

Atenção: no eteno e em alcenos simétricos, como o but-2-eno, os dois carbonos da dupla são equivalentes e a regra de Markovnikov não muda o produto.

INFOGRÁFICO 05

Redução e reagente de Grignard

Da carbonila ao álcool: quem reduz o quê e como aumentar a cadeia.

O QUE CADA COMPOSTO CARBONÍLICO PRODUZ AO SER REDUZIDO

REAÇÃO	PARTIDA	REDUTOR	PRODUTO	CLASSE
7	Aldeído, R–CHO	$LiAlH_4$ ou $NaBH_4$	R–CH_2OH	Álcool 1°
8	Cetona, R–CO–R′	$LiAlH_4$ ou $NaBH_4$	R–CH(OH)–R′	Álcool 2°
10	Ácido carboxílico, R–COOH	$LiAlH_4$	R–CH_2OH + H_2O	Álcool 1°
11	Cloreto de acila, R–COCl	$LiAlH_4$ ou $NaBH_4$	R–CH_2OH + HCl	Álcool 1°
11	Éster, R–COOR′	$LiAlH_4$	R–CH_2OH + R′OH	Dois álcoois
11	Anidrido, $(RCO)_2O$	$LiAlH_4$	2 R–CH_2OH	Álcool 1°
—	Amida, R–$CONH_2$	$LiAlH_4$	R–CH_2NH_2 + H_2O	**Amina**, não álcool

$LiAlH_4$

Forte. Reduz aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, cloretos de acila e anidridos. Exige meio anidro.

$NaBH_4$

Brando e seletivo. Reduz aldeídos, cetonas e cloretos de acila. Não reduz ácidos nem ésteres.

H_2 / Ni

Hidrogenação catalítica. Reduz a carbonila e também as duplas C=C.

Na + C_2H_5OH

Metal dissolvido. Método clássico para reduzir aldeídos, cetonas e ésteres.

REAÇÃO 9 · REDUÇÃO SELETIVA

$CH_3–CH=CH–CHO$ (but-2-enal (crotonaldeído)) $\xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ LiAlH_4}$ $CH_3–CH=CH–CH_2OH$ (but-2-en-1-ol)

Os hidretos atacam o carbono da carbonila e deixam a dupla C=C intacta.

REAÇÃO 12 · GRIGNARD: O GRUPO R ENTRA NO CARBONO DA CARBONILA

metanal, HCHO	outros aldeídos, R′CHO	cetonas, R'_2CO
álcool 1°	**álcool 2°**	**álcool 3°**
R–CH_2OH	R–CH(OH)–R′	R–C(OH)R'_2

Etapas: 1) RMgX em éter anidro · 2) hidrólise com H_3O^+. O álcool final tem mais carbonos que a carbonila de partida.

EXEMPLO RESOLVIDO

Que álcool se forma na reação de CH_3MgBr com etanal (CH_3CHO), seguida de hidrólise?

A metila do Grignard liga-se ao carbono da carbonila do etanal: $CH_3–CH(OH)–CH_3$, **propan-2-ol**. Aldeído diferente do metanal sempre leva a álcool secundário.

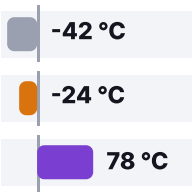
Atenção: o reagente de Grignard é destruído por água e por álcoois (reação 19). Por isso a hidrólise só é feita na segunda etapa.

INFOGRÁFICO 06

Propriedades físicas

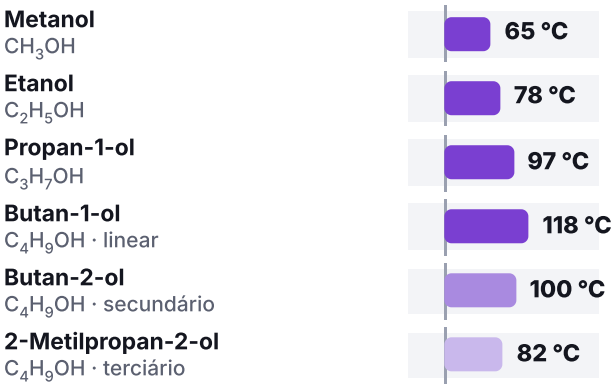
Ligações de hidrogênio explicam ebulição e solubilidade.

MASSAS MOLARES PRÓXIMAS, EBULIÇÕES MUITO DIFERENTES



O etanol tem H ligado a O e forma ligações de hidrogênio entre suas moléculas. O éter isômero não tem esse H.

CADEIA MAIOR, EBULIÇÃO MAIOR · RAMIFICAÇÃO, EBULIÇÃO MENOR



TENDÊNCIAS NA SÉRIE DOS ÁLCOOIS

Estado físico

De C_1 a C_{11}, líquidos incolores; os superiores são sólidos.

Densidade

Cresce com a massa molar.

Ebulição

Sobe com a massa molar e cai com a ramificação.

Solubilidade

Cai com a massa molar e sobe com a ramificação.

Mais OH

Dióis e tri óis são mais viscosos, solúveis e fervem mais alto.

SOLUBILIDADE EM ÁGUA: CABEÇA POLAR CONTRA CAUDA APOLAR

ÁLCOOL	EM ÁGUA, A 20 °C
Metanol, etanol, propan-1-ol	Miscíveis em qualquer proporção
Butan-1-ol	Cerca de 8 g em 100 mL
Pentan-1-ol	Cerca de 2 g em 100 mL
Octan-1-ol e maiores	Praticamente insolúveis

O OH atrai a água; a cadeia carbônica a repele. Quanto maior a cadeia, mais o álcool se comporta como hidrocarboneto.

FENÓIS E ÉTERES

- **Fenol:** sólido de baixo ponto de fusão (41 °C), pouco solúvel em água fria (cerca de 8 g em 100 mL); dissolve bem em NaOH(aq).
- **Éteres:** voláteis e inflamáveis. O etoxietano ferve a 35 °C, contra 118 °C do isômero butan-1-ol.
- Éteres recebem ligações de hidrogênio da água; por isso os menores têm alguma solubilidade.

EXEMPLO RESOLVIDO

Etanol e metoximetano têm a mesma fórmula, C_2H_6O. Por que, a 25 °C, um é líquido e o outro é gás?

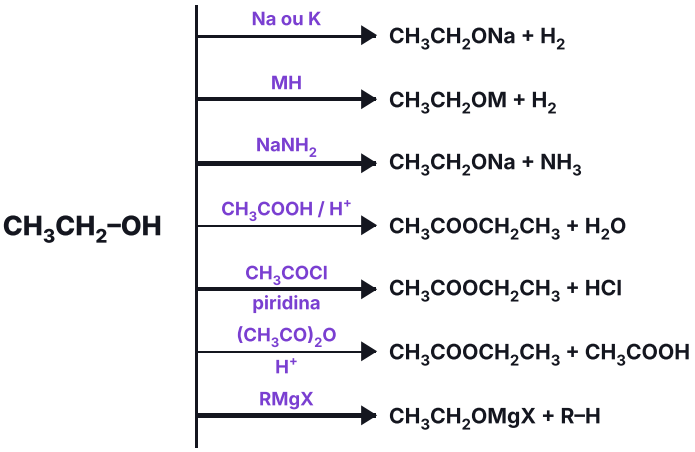
No etanol, o H do grupo O–H é atraído pelo oxigênio de outra molécula: são ligações de hidrogênio, que exigem mais energia para separar as moléculas (ebulição a 78 °C). No metoximetano todos os H estão em carbono; restam interações dipolo–dipolo, mais fracas (ebulição a −24 °C).

INFOGRÁFICO 07

Reações dos álcoois

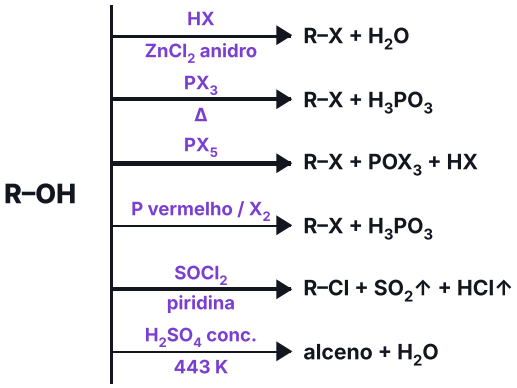
Tudo depende de qual ligação se rompe: O–H ou C–O.

ROMPE-SE O–H · O ÁLCOOL CEDE O HIDROGÊNIO (REAÇÕES 13 A 19)



Com metais e bases fortes forma-se **alcóxido**. Com ácidos e derivados forma-se **éster**.

ROMPE-SE C–O · O OH É SUBSTITUÍDO OU ELIMINADO (REAÇÕES 20 A 25)



Trocar OH por halogênio transforma o álcool em **haleto de alquila**. Com ácido concentrado a quente, sai água e forma-se **alceno**.

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL: A TEMPERATURA ESCOLHE O PRODUTO

$CH_3CH_2OH \xrightarrow[443\ K\ (170\ °C)]{H_2SO_4\ conc.} CH_2{=}CH_2 + H_2O$

Intramolecular: uma molécula perde água e vira eteno.

$2\ CH_3CH_2OH \xrightarrow[413\ K\ (140\ °C)]{H_2SO_4\ conc.} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$

Intermolecular: duas moléculas se unem e formam éter.

ACIDEZ

Álcoois são ácidos mais fracos que a água. Reagem com Na, mas **não** com NaOH(aq). Ordem de acidez: 1° > 2° > 3°.

ESTERIFICAÇÃO

Ácido + álcool ⇌ éster + água. É um equilíbrio: retirar a água ou usar excesso de álcool aumenta o rendimento.

FACILIDADE DE DESIDRATAR

3° > 2° > 1°. Álcoois terciários formam carbocátions mais estáveis e perdem água com mais facilidade.

EXEMPLO RESOLVIDO

Que éster se forma ao aquecer etanol com ácido etanoico em presença de H_2SO_4? Como aumentar o rendimento?

$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$. Forma-se **etanoato de etila** (acetato de etila). Como a reação é reversível, remover a água formada ou usar excesso de um reagente desloca o equilíbrio para o éster.

Atenção: na esterificação de Fischer rompe-se a ligação O–H do álcool e a ligação C–OH do ácido. O oxigênio que une as duas partes do éster vem do álcool.

INFOGRÁFICO 08

Oxidação e testes de identificação

Como distinguir álcoois primários, secundários e terciários.

ESCADA DA OXIDAÇÃO (REAÇÕES 26 A 28)

Primário	$R–CH_2OH \xrightarrow[\text{PCC para aqui}]{[O]} R–CHO \xrightarrow{[O]} R–COOH$	Aldeído e depois ácido carboxílico.
Secundário	$R_2CH–OH \xrightarrow{[O]} R_2C{=}O$	Cetona. A oxidação termina aqui.
Terciário	$R_3C–OH \xrightarrow{[O]}$ não reage	Não há H no carbono do OH.

Oxidantes: $KMnO_4/H^+$ e $K_2Cr_2O_7/H^+$ (enérgicos) · PCC (brando) · Cu a 573 K (desidrogenação: 1° → aldeído, 2° → cetona, 3° → alceno).

QUATRO TESTES, UM RESULTADO PARA CADA CLASSE

TESTE	REAGENTE	ÁLCOOL 1°	ÁLCOOL 2°	ÁLCOOL 3°
Lucas	HCl conc. + $ZnCl_2$ anidro	Não turva à temperatura ambiente	Turva em cerca de 5 min	Turva imediatamente
Dicromato	$K_2Cr_2O_7$ / H^+ (laranja)	Fica verde (Cr^{3+}); forma ácido	Fica verde (Cr^{3+}); forma cetona	Permanece laranja
Victor Meyer	HI; $AgNO_2$; HNO_2; NaOH	Vermelho-sangue (ácido nitrólico)	Azul (pseudonitrol)	Incolor
Cobre a 573 K	Vapor do álcool sobre Cu	Aldeído	Cetona	Alceno

TESTE DO IODOFÓRMIO: ETANOL OU METANOL?

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{I_2 + NaOH} CHI_3\downarrow \text{ amarelo}$$

Dão teste positivo o etanol e os álcoois com o grupo $CH_3–CH(OH)–$, como o propan-2-ol. O **metanol não reage**.

Metanol ebulição 65 °C · sem precipitado

Etanol ebulição 78 °C · precipitado amarelo de CHI_3

VICTOR MEYER, ETAPA POR ETAPA

$$R–OH \xrightarrow{HI} R–I \xrightarrow{AgNO_2} R–NO_2 \xrightarrow[\text{depois NaOH}]{HNO_2} \text{cor}$$

O nitroalcano primário gera ácido nitrólico (vermelho em meio básico); o secundário gera pseudonitrol (azul); o terciário não reage com HNO_2 e a solução fica incolor.

NO COTIDIANO

Bafômetro químico: laranja → verde

O etanol do ar expirado reduz o dicromato (Cr^{6+}, laranja) a Cr^{3+} (verde) e se oxida a ácido etanoico. O mesmo ocorre quando o vinho azeda e vira vinagre.

EXEMPLO RESOLVIDO

Três frascos contêm butan-1-ol, butan-2-ol e 2-metilpropan-2-ol. Como identificá-los com o reagente de Lucas?

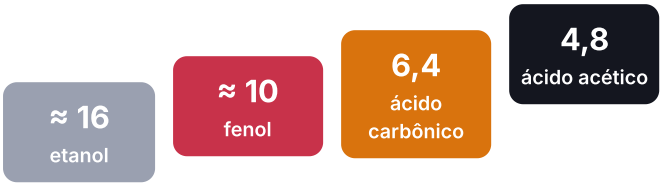
O que turvar na hora é o terciário (2-metilpropan-2-ol). O que turvar em alguns minutos é o secundário (butan-2-ol). O que permanecer límpido à temperatura ambiente é o primário (butan-1-ol). A turvação é o cloreto de alquila, insolúvel no meio.

INFOGRÁFICO 09

Fenóis: acidez e obtenção

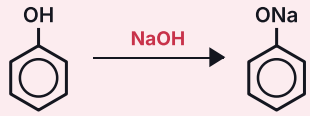
Por que o fenol é ácido e de onde ele vem.

ESCALA DE ACIDEZ (PKA MENOR = ÁCIDO MAIS FORTE)



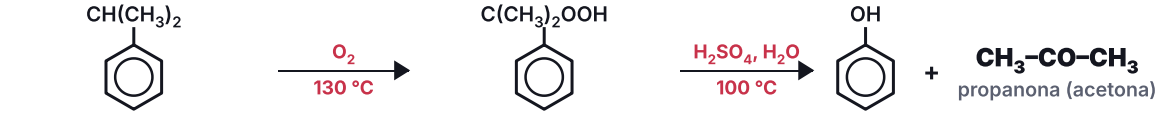
O fenol reage com NaOH, mas é mais fraco que o ácido carbônico: **não libera CO_2 de $NaHCO_3$**. Ácidos carboxílicos liberam.

POR QUE O FENOL É MAIS ÁCIDO QUE O ETANOL



No íon **fenóxido**, a carga negativa do oxigênio se espalha pelo anel por ressonância. Ânion mais estável, ácido mais forte. No etóxido a carga fica presa ao oxigênio.

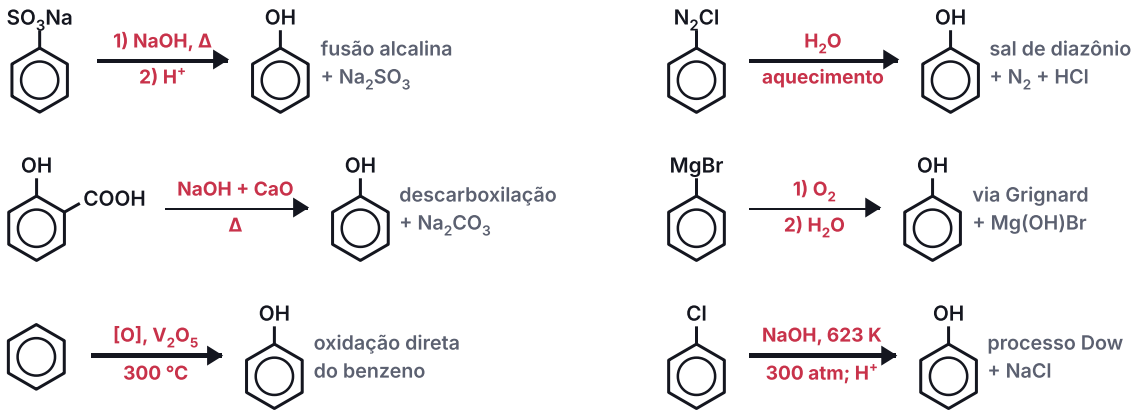
REAÇÃO 34 · PROCESSO DO CUMENO: A ROTA INDUSTRIAL



cumeno (isopropilbenzeno) · hidroperóxido de cumeno · fenol

O ar oxida o cumeno; o ácido rearranja o hidroperóxido. Dois produtos de alto valor a partir de benzeno e propeno.

OUTRAS ROTAS (REAÇÕES 29 A 33 E 35)



EXEMPLO RESOLVIDO

Como separar uma mistura de fenol e ciclo-hexanol dissolvidos em éter usando apenas uma solução aquosa?

Agita-se a mistura com NaOH(aq). O fenol, ácido, vira fenóxido de sódio, iônico, e passa para a fase aquosa. O ciclo-hexanol, que não reage com NaOH, permanece no éter. Acidificando a fase aquosa, o fenol é recuperado.

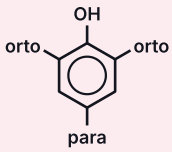
Atenção: o fenol puro é corrosivo e tóxico; causa queimaduras na pele. O nome antigo, ácido carbólico, vem do seu uso por Lister como o primeiro antisséptico cirúrgico.

INFOGRÁFICO 10

Fenóis: reações do anel e do grupo OH

A hidroxila ativa o anel e orienta para orto e para.

POSIÇÕES ATIVADAS

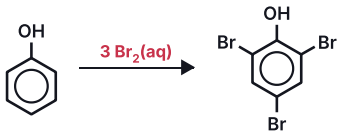


O par de elétrons do oxigênio entra em ressonância com o anel e aumenta a densidade eletrônica em **orto** e **para**.

O QUE ISSO SIGNIFICA NA PRÁTICA

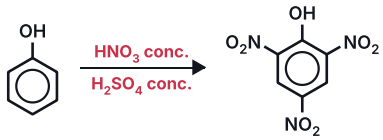
- O fenol reage com água de bromo **sem catalisador**; o benzeno precisa de $FeBr_3$.
- A substituição ocorre nas posições 2, 4 e 6. Com reagente em excesso, as três são ocupadas.
- Nitração e bromação brandas (reagente diluído, baixa temperatura) dão produtos monossubstituídos em orto e para.
- Kolbe–Schmitt e Reimer–Tiemann partem do **fenóxido**, ainda mais reativo que o fenol.

REAÇÃO 45 · BROMAÇÃO



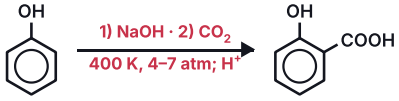
2,4,6-tribromofenol
precipitado branco + 3 HBr

REAÇÃO 44 · NITRAÇÃO



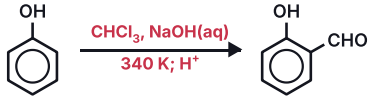
2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico)
amarelo, explosivo quando seco

REAÇÃO 41 · KOLBE–SCHMITT



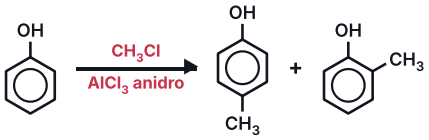
ácido salicílico
ácido 2-hidroxibenzoico

REAÇÃO 42 · REIMER–TIEMANN



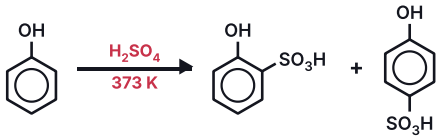
salicilaldeído
2-hidroxibenzaldeído

REAÇÃO 43 · FRIEDEL–CRAFTS



p-cresol (principal) e *o*-cresol

REAÇÃO 36 · SULFONAÇÃO



ácidos *o*- e *p*-hidroxibenzenossulfônicos

REAÇÕES QUE MEXEM NO OH OU NO ANEL INTEIRO (37 A 40)



fenóxido de sódio

p-benzoquinona

ciclo-hexanol

benzeno + ZnO

EXEMPLO RESOLVIDO

Como o fenol se transforma no princípio ativo da aspirina?

1) Kolbe–Schmitt: fenóxido de sódio + CO_2 sob pressão e, depois, H^+ → **ácido salicílico**. 2) Acetilação do OH com anidrido acético (reação 18) → **ácido acetilsalicílico** + ácido acético.

MAPA MENTAL

Tudo em uma página

Classificação

Álcool	OH em C sp^3
Fenol	OH no anel aromático
Éter	R–O–R′
Pelo carbono	1° · 2° · 3°
Pelo nº de OH	mono · di · tri · poli
Vizinhança	alílico · benzílico
Éteres	simétrico · assimétrico

Nomenclatura

Álcool IUPAC	cadeia + posição + ol
Álcool usual	álcool + grupo + ílico
Carbinol	CH_3OH = carbinol
Fenóis	orto · meta · para
Nomes usuais	cresol · resorcinol
Éter IUPAC	alcoxi + alcano
Éter usual	éter dietílico, anisol

Preparação de álcoois (1 a 12)

H_2O / H^+	alceno → Markovnikov
BH_3; H_2O_2	anti-Markovnikov
$Hg(OAc)_2$; $NaBH_4$	Markovnikov
KOH(aq)	R–X → R–OH
$LiAlH_4$ / $NaBH_4$	aldeído → 1° · cetona → 2°
$LiAlH_4$	ácido, éster → álcool
Amida	→ amina, não álcool
Grignard	HCHO → 1° · RCHO → 2° · cetona → 3°

Álcoois, Fenóis e Éteres

45 reações · 5 blocos

Reações dos álcoois (13 a 28)

Na, NaH, $NaNH_2$	alcóxido
Ácido, RCOCl, anidrido	éster
HX, PX_3, PX_5, $SOCl_2$	R–X
H_2SO_4, 443 K	alceno
H_2SO_4, 413 K	éter
PCC	1° → aldeído
$K_2Cr_2O_7$ / H^+	1° → ácido · 2° → cetona
Álcool 3°	não oxida

Testes de identificação

Lucas	3° já · 2° 5 min · 1° não
Dicromato	laranja → verde (1° e 2°)
Iodofórmio	etanol: CHI_3 amarelo
Victor Meyer	vermelho · azul · incolor
Cu, 573 K	aldeído · cetona · alceno

Fenóis (29 a 45)

Acidez	$pK_a \approx 10$; reage com NaOH
Cumeno	→ fenol + acetona
Dow	C_6H_5Cl + NaOH, 623 K
Diazônio + H_2O	→ fenol
OH no anel	ativa orto e para
3 Br_2(aq)	2,4,6-tribromofenol
HNO_3 conc.	ácido pícrico
Kolbe–Schmitt	ácido salicílico
Reimer–Tiemann	salicilaldeído
Zn · H_2/Ni	benzeno · ciclo-hexanol

Condições de bolso

Álcool → alceno	Álcool → éter	Cu	Kolbe–Schmitt	Reimer–Tiemann	Dow	Cumeno	PE etanol / metanol
443 K	413 K	573 K	400 K, 4–7 atm	340 K	623 K, 300 atm	130 °C e 100 °C	78 °C / 65 °C

QUESTÕES ESTILO ENEM COMENTADAS

Pratique com contexto

Questão 1 CLASSIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS

O etanol hidratado vendido nos postos brasileiros é obtido pela fermentação do caldo da cana-de-açúcar. Em sua molécula, $CH_3–CH_2–OH$, a hidroxila está ligada a um carbono saturado que, por sua vez, se liga a apenas um outro átomo de carbono.

De acordo com essas características estruturais, o etanol é classificado como

A) fenol, pois apresenta o grupo hidroxila.
B) monoálcool primário.
C) monoálcool secundário.
D) diálcool primário.
E) éter alifático.

Gabarito: B. Há uma única hidroxila (monoálcool), presa a carbono sp^3 que se liga a um só carbono (primário). Seria fenol se o OH estivesse em anel aromático, e éter se o oxigênio estivesse entre dois carbonos.

Questão 2 POLIÁLCOOIS E LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

A glicerina (propano-1,2,3-triol) é adicionada a cremes, sabonetes e pastas de dente como umectante: ela retém água e evita o ressecamento do produto e da pele.

Essa propriedade se deve principalmente

A) à cadeia carbônica apolar, que dissolve gorduras.
B) ao caráter fortemente ácido de suas hidroxilas.
C) à presença de um anel aromático na molécula.
D) aos três grupos hidroxila, que formam ligações de hidrogênio com a água.
E) à ligação do tipo éter existente entre seus carbonos.

Gabarito: D. Cada um dos três grupos OH do glicerol doa e recebe ligações de hidrogênio, o que prende moléculas de água. A molécula não tem anel aromático nem função éter, e álcoois são ácidos muito fracos.

Questão 3 PONTO DE EBULIÇÃO E ISOMERIA

Etanol e metoximetano (éter dimetílico) têm a mesma fórmula molecular, C_2H_6O. Apesar disso, à temperatura ambiente o etanol é líquido (ebulição a 78 °C), enquanto o éter é um gás (ebulição a −24 °C), usado como propelente em aerossóis.

A diferença entre as temperaturas de ebulição é explicada porque

A) as moléculas de etanol formam ligações de hidrogênio entre si, o que não ocorre no éter.
B) o etanol possui massa molar maior que a do éter.
C) o éter é um composto iônico, e o etanol é molecular.
D) o éter forma ligações de hidrogênio mais fortes que as do etanol.
E) o etanol é apolar, e o éter é polar.

Gabarito: A. Isômeros têm a mesma massa molar. No etanol há H ligado a O, o que permite ligações de hidrogênio entre as moléculas. No éter todos os H estão em carbono; restam interações dipolo–dipolo, mais fracas.

Questão 4 OXIDAÇÃO DO ETANOL

Em bafômetros descartáveis, o ar expirado pelo motorista passa por um tubo que contém dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. Na presença de etanol, a cor do reagente muda de laranja para verde.

Na reação que ocorre no tubo, o etanol

A) é reduzido a etano, e o crômio é oxidado.
B) atua como catalisador da decomposição do dicromato.
C) é oxidado, enquanto o crômio passa de Cr^{6+} a Cr^{3+}.
D) é desidratado, formando eteno e água.
E) neutraliza o ácido presente no tubo.

Gabarito: C. O etanol, álcool primário, é oxidado a etanal e a ácido etanoico. O dicromato (crômio +6, laranja) recebe os elétrons e passa a Cr^{3+}, verde. A mudança de cor indica a presença do álcool.

Questão 5 DO VINHO AO VINAGRE

Um vinho deixado em garrafa aberta por vários dias azeda. Bactérias do gênero *Acetobacter* utilizam o oxigênio do ar para transformar o etanol da bebida em outra substância, responsável pelo sabor ácido.

A substância formada e o tipo de reação envolvida são, respectivamente,

(A) etanal e redução.
(B) eteno e desidratação.
(C) etanoato de etila e esterificação.
(D) etoxietano e desidratação intermolecular.
(E) ácido etanoico e oxidação.

Gabarito: E. A oxidação de um álcool primário leva a aldeído e, em seguida, a ácido carboxílico: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$. O ácido etanoico (acético) é o componente característico do vinagre.

Questão 6 TOXICIDADE DO METANOL

Bebidas adulteradas com metanol causam intoxicações graves, com risco de cegueira. No organismo, enzimas do fígado oxidam o metanol em duas etapas sucessivas, e são os produtos dessas etapas que provocam os danos.

Os produtos formados na primeira e na segunda etapa são, respectivamente,

(A) etanal e ácido etanoico.
(B) metanal e ácido metanoico.
(C) metano e dióxido de carbono.
(D) metoximetano e metanal.
(E) propanona e ácido metanoico.

Gabarito: B. O metanol se comporta como álcool primário: $CH_3OH \rightarrow HCHO$ (metanal, formaldeído) → HCOOH (ácido metanoico, fórmico). O número de carbonos se mantém; por isso não se formam compostos com dois ou três carbonos.

Questão 7 HIDRATAÇÃO DE ALCENOS

O álcool isopropílico (propan-2-ol), usado na limpeza de componentes eletrônicos, é produzido industrialmente pela reação do propeno, $CH_3–CH=CH_2$, com água em meio ácido.

Forma-se propan-2-ol, e não propan-1-ol, porque nessa reação

A) a hidroxila sempre se liga ao carbono da extremidade da cadeia.
B) o meio ácido oxida o carbono central do propeno.
C) o hidrogênio se liga ao carbono menos hidrogenado da dupla ligação.
D) o hidrogênio se liga ao carbono mais hidrogenado da dupla, e a hidroxila, ao outro.
E) o propeno apresenta caráter aromático.

Gabarito: D. É a regra de Markovnikov: o H entra no CH_2 e o OH no carbono central, que forma o carbocátion secundário, mais estável. O propan-1-ol seria obtido por hidroboração–oxidação.

Questão 8 DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

O chamado polietileno verde é produzido no Brasil a partir do etanol de cana-de-açúcar. Na primeira etapa, o etanol é aquecido na presença de um catalisador ácido e se converte em eteno, o monômero do plástico.

A transformação do etanol em eteno é uma reação de

A) desidratação intramolecular, com eliminação de água.
B) oxidação, com formação de ácido carboxílico.
C) esterificação, com formação de éster.
D) hidrogenação, com consumo de H_2.
E) substituição da hidroxila por halogênio.

Gabarito: A. $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$. Uma única molécula perde água e forma a dupla ligação (eliminação). Em temperatura mais baixa, duas moléculas se uniriam para formar éter.

Questão 9 ESTERIFICAÇÃO E EQUILÍBRIO

O acetato de etila, solvente presente em removedores de esmalte, é obtido pelo aquecimento de etanol com ácido etanoico na presença de ácido sulfúrico: $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$.

Para aumentar o rendimento em éster, um procedimento adequado é

(A) adicionar água ao sistema.
(B) diminuir a quantidade de etanol.
(C) remover a água à medida que ela se forma.
(D) substituir o ácido sulfúrico por hidróxido de sódio.
(E) retirar o éster e devolvê-lo ao final.

Gabarito: C. A esterificação é reversível. Retirar um produto (a água) desloca o equilíbrio no sentido de formar mais éster. Adicionar água ou reduzir um reagente favorece a reação inversa, a hidrólise.

Questão 10 ACIDEZ DOS FENÓIS

A creolina, desinfetante de uso veterinário e doméstico, contém cresóis (metilfenóis). Diferentemente do etanol, os cresóis reagem com solução aquosa de hidróxido de sódio e formam sais solúveis em água.

Esse comportamento ocorre porque, nos fenóis,

(A) a hidroxila está ligada a um carbono saturado.
(B) a cadeia carbônica é menor que a dos álcoois.
(C) o grupo OH tem caráter básico mais acentuado.
(D) não há formação de ligações de hidrogênio.
(E) o ânion formado é estabilizado por ressonância com o anel aromático.

Gabarito: E. Ao perder H^+, o fenol gera o íon fenóxido, cuja carga negativa se distribui pelo anel. Isso torna o fenol ($pK_a \approx 10$) muito mais ácido que o etanol ($pK_a \approx 16$), a ponto de reagir com NaOH.

Questão 11 PROCESSO DO CUMENO

Quase todo o fenol consumido pela indústria vem do processo do cumeno. O isopropilbenzeno é oxidado pelo ar a um hidroperóxido que, em meio ácido, se decompõe em fenol e em um coproduto muito usado como solvente.

O coproduto obtido junto com o fenol é

A) a propanona.
B) o propan-2-ol.
C) o ácido etanoico.
D) o benzeno.
E) o metanol.

Gabarito: A. O grupo isopropila ligado ao anel fornece os três carbonos da propanona (acetona), $CH_3–CO–CH_3$. O anel fica com a hidroxila e forma o fenol. A venda da acetona ajuda a viabilizar o processo.

Questão 12 SÍNTESE DO ÁCIDO SALICÍLICO

A produção do ácido acetilsalicílico começa com o fenol. O fenóxido de sódio reage com CO_2 sob pressão e, após acidificação, forma-se o ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico), que depois é acetilado.

Na formação do ácido salicílico, o grupo introduzido no anel e sua posição em relação à hidroxila são, respectivamente,

A) hidroxila e para.
B) aldeído e orto.
C) carboxila e orto.
D) carboxila e meta.
E) metila e para.

Gabarito: C. Na reação de Kolbe–Schmitt, o CO_2 liga-se ao anel e gera o grupo –COOH. O número 2 do nome indica o carbono vizinho ao do OH, ou seja, posição orto. Aldeído em orto seria o produto de Reimer–Tiemann.

Questão 13 ÉTERES E FORÇAS INTERMOLECULARES

O etoxietano (éter dietílico) foi um dos primeiros anestésicos gerais usados em cirurgias. É muito volátil (ebulição a 35 °C) e inflamável. Seu isômero butan-1-ol ferve a 118 °C.

Sobre esses dois compostos, é correto afirmar que

A) o éter tem massa molar maior que a do álcool.
B) o éter é um álcool secundário de cadeia ramificada.
C) o butan-1-ol é uma substância apolar.
D) o éter forma ligações de hidrogênio entre suas moléculas.
E) ambos têm fórmula $C_4H_{10}O$, mas só o álcool possui hidrogênio ligado a oxigênio.

Gabarito: E. São isômeros de função. Sem o grupo O–H, as moléculas do éter não fazem ligações de hidrogênio entre si e se separam com pouca energia; daí a alta volatilidade.

Questão 14 TESTE DE LUCAS

Um técnico recebeu três frascos sem rótulo com butan-1-ol, butan-2-ol e 2-metilpropan-2-ol. Ao adicionar o reagente de Lucas (HCl concentrado e $ZnCl_2$) a amostras de cada um, à temperatura ambiente, observou: X turvou imediatamente; Y turvou após cerca de cinco minutos; Z permaneceu límpido.

Os álcoois presentes em X, Y e Z são, respectivamente,

A) butan-1-ol, butan-2-ol e 2-metilpropan-2-ol.
B) 2-metilpropan-2-ol, butan-2-ol e butan-1-ol.
C) butan-2-ol, 2-metilpropan-2-ol e butan-1-ol.
D) 2-metilpropan-2-ol, butan-1-ol e butan-2-ol.
E) butan-1-ol, 2-metilpropan-2-ol e butan-2-ol.

Gabarito: B. A turvação é o cloreto de alquila formado. A velocidade segue a estabilidade do carbocátion: terciário reage na hora, secundário em minutos e primário não reage a frio.

Questão 15 OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL SECUNDÁRIO

A propanona, principal componente dos removedores de esmalte tradicionais, pode ser preparada em laboratório pela oxidação de um álcool com dicromato de potássio em meio ácido.

O álcool que deve ser usado como reagente de partida é o

(A) propan-1-ol.
(B) etanol.
(C) 2-metilpropan-2-ol.
(D) propan-2-ol.
(E) metanol.

Gabarito: D. Cetonas resultam da oxidação de álcoois secundários: $CH_3–CH(OH)–CH_3$ → $CH_3–CO–CH_3$. O propan-1-ol, primário, daria propanal e ácido propanoico; o álcool terciário não se oxida.

Questão 16 ÁLCOOL TERCIÁRIO E OXIDAÇÃO

Em uma aula prática, três álcoois isômeros de fórmula $C_4H_{10}O$ foram aquecidos, em tubos separados, com solução ácida de dicromato de potássio. Em dois tubos a solução passou de laranja a verde; em um deles, a cor laranja permaneceu.

O álcool presente no tubo que não mudou de cor e a justificativa são

(A) 2-metilpropan-2-ol, pois o carbono ligado ao OH não possui hidrogênio.
(B) butan-1-ol, pois álcoois primários não sofrem oxidação.
(C) butan-2-ol, pois álcoois secundários são inertes.
(D) 2-metilpropan-1-ol, pois a ramificação impede a reação.
(E) butan-1-ol, pois a cadeia normal dificulta o ataque do oxidante.

Gabarito: A. Para oxidar um álcool é preciso retirar um H do carbono ligado ao OH. No álcool terciário esse carbono só tem carbonos como vizinhos; sem reação, o dicromato continua laranja.

Questão 17 REDUÇÃO DE CETONAS

O boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$) é um redutor brando e seletivo, muito usado na síntese de fármacos: converte aldeídos e cetonas em álcoois sem atacar ligações duplas entre carbonos.

Ao tratar a butanona, $CH_3–CO–CH_2–CH_3$, com $NaBH_4$ e, em seguida, com ácido diluído, obtém-se

A) butan-1-ol.
B) butanal.
C) ácido butanoico.
D) 2-metilpropan-2-ol.
E) butan-2-ol.

Gabarito: E. A redução transforma o grupo C=O em CH–OH no mesmo carbono. Como a carbonila da butanona está no C2, forma-se butan-2-ol, álcool secundário. Cetonas sempre dão álcoois secundários.

Questão 18 REAGENTE DE GRIGNARD

Reagentes de Grignard (RMgX) permitem construir álcoois de cadeia maior: o grupo R liga-se ao carbono da carbonila de um aldeído ou cetona e, após hidrólise, obtém-se o álcool.

A reação do brometo de metilmagnésio, CH_3MgBr, com etanal, CH_3CHO, seguida de hidrólise, produz

A) etanol.
B) propan-1-ol.
C) propan-2-ol.
D) 2-metilpropan-2-ol.
E) butan-2-ol.

Gabarito: C. O carbono da carbonila do etanal recebe a metila e passa a ter OH, H e dois grupos CH_3: $CH_3–CH(OH)–CH_3$. Com metanal o produto seria primário; com cetona, terciário.

Questão 19 REATIVIDADE DO ANEL FENÓLICO

Para detectar fenol em efluentes industriais, pode-se adicionar água de bromo à amostra: forma-se imediatamente um precipitado branco de 2,4,6-tribromofenol, sem catalisador. O benzeno, nas mesmas condições, não reage.

A maior reatividade do fenol deve-se ao fato de a hidroxila

A) retirar elétrons do anel, tornando-o mais positivo.
B) bloquear as posições orto e para do anel.
C) transformar o anel em uma cadeia saturada.
D) doar densidade eletrônica ao anel por ressonância, ativando as posições orto e para.
E) reagir diretamente com o bromo, formando ácido hipobromoso.

Gabarito: D. Os pares de elétrons do oxigênio entram em ressonância com o anel e aumentam a densidade eletrônica nas posições 2, 4 e 6, exatamente onde os três átomos de bromo se ligam.

Questão 20 POLIÓIS NO COTIDIANO

O sorbitol, $HOCH_2–(CHOH)_4–CH_2OH$, é um adoçante usado em balas e gomas de mascar sem açúcar. Por reter umidade, também entra na formulação de cremes dentais.

Quanto à função orgânica e à solubilidade em água, o sorbitol é

A) um fenol pouco solúvel, por ter anel aromático.
B) um poliálcool muito solúvel, por formar várias ligações de hidrogênio com a água.
C) um éter insolúvel, por não ter hidrogênio ligado a oxigênio.
D) um monoálcool terciário de baixa solubilidade.
E) um ácido carboxílico solúvel, por se ionizar totalmente.

Gabarito: B. A molécula tem seis hidroxilas em carbonos saturados: é um poliálcool (alditol). Tantos grupos OH garantem muitas ligações de hidrogênio com a água e, portanto, alta solubilidade.

QUESTIONÁRIO A–D

Teste rápido de fixação

Vinte itens diretos, uma alternativa correta em cada. Confira as respostas na página do gabarito.

1. **Nos álcoois, a hidroxila está ligada a**

(A) carbono de anel aromático
(B) carbono saturado (sp^3)
(C) carbono de carbonila
(D) outro átomo de oxigênio

2. **O propan-2-ol é um álcool**

(A) primário
(B) terciário
(C) secundário
(D) aromático

3. **O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um**

(A) monoálcool
(B) diálcool
(C) fenol
(D) triálcool

4. **O nome IUPAC do álcool *terc*-butílico é**

(A) 2-metilpropan-2-ol
(B) butan-1-ol
(C) butan-2-ol
(D) 2-metilpropan-1-ol

5. **O composto $CH_3–O–CH_2CH_3$ chama-se**

(A) etoxietano
(B) metoxietano
(C) metoximetano
(D) propan-1-ol

6. **A hidratação ácida do propeno produz principalmente**

(A) propan-1-ol
(B) propanona
(C) propan-2-ol
(D) propanal

7. **A hidroboração–oxidação do propeno produz**

(A) propan-1-ol
(B) propan-2-ol
(C) propano
(D) propanal

8. **A redução de um aldeído com $NaBH_4$ produz**

(A) cetona
(B) álcool primário
(C) álcool secundário
(D) ácido carboxílico

9. **A redução de uma amida com $LiAlH_4$ produz**

(A) álcool primário
(B) aldeído
(C) éster
(D) amina

10. **Reagente de Grignard com metanal, após hidrólise, fornece**

(A) álcool primário
(B) álcool secundário
(C) álcool terciário
(D) éter

QUESTIONÁRIO A–D · CONTINUAÇÃO

11. **A reação de etanol com sódio metálico libera**

(A) O_2
(B) CO_2
(C) H_2
(D) CH_4

12. **Converte R–OH em R–Cl liberando SO_2 e HCl gasosos**

(A) PCl_5
(B) HCl / $ZnCl_2$
(C) PCC
(D) $SOCl_2$

13. **Etanol com H_2SO_4 concentrado a 443 K (170 °C) fornece**

(A) etoxietano
(B) eteno
(C) etanal
(D) ácido etanoico

14. **O PCC oxida um álcool primário a**

(A) cetona
(B) ácido carboxílico
(C) aldeído
(D) alceno

15. **No teste de Lucas, turva imediatamente o álcool**

(A) primário
(B) secundário
(C) metílico
(D) terciário

16. **No teste do dicromato, o resultado positivo é a mudança de**

(A) laranja para verde
(B) verde para laranja
(C) incolor para azul
(D) amarelo para vermelho

17. **Dá teste do iodofórmio positivo (precipitado amarelo)**

(A) metanol
(B) 2-metilpropan-2-ol
(C) etanol
(D) fenol

18. **No processo do cumeno obtêm-se fenol e**

(A) benzeno
(B) propanona
(C) metanol
(D) ácido salicílico

19. **A reação de Kolbe–Schmitt (fenóxido + CO_2) leva ao**

(A) ácido pícrico
(B) salicilaldeído
(C) ciclo-hexanol
(D) ácido salicílico

20. **Fenol com excesso de água de bromo forma**

(A) 2,4,6-tribromofenol
(B) bromobenzeno
(C) apenas 4-bromofenol
(D) benzeno

QUESTIONÁRIO A–D

Gabarito

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	C	D	A	B	C	A	B	D	A

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C	D	B	C	D	A	C	B	D	A

Por que essa é a resposta

1 · B Em anel aromático seria fenol.

2 · C O carbono do OH liga-se a dois carbonos.

3 · D Três hidroxilas em carbonos saturados.

4 · A $(CH_3)_3C–OH$: cadeia de 3 C, metila e OH no C2.

5 · B Grupo menor (metoxi) + alcano do grupo maior (etano).

6 · C Regra de Markovnikov.

7 · A Adição anti-Markovnikov.

8 · B $R–CHO \rightarrow R–CH_2OH$.

9 · D $R–CONH_2 \rightarrow R–CH_2NH_2$.

10 · A $HCHO \rightarrow R–CH_2OH$.

11 · C Forma etóxido de sódio e H_2.

12 · D Cloreto de tionila; os subprodutos escapam como gases.

13 · B Desidratação intramolecular. A 413 K forma-se o éter.

14 · C Oxidante brando: para no aldeído.

15 · D Forma o carbocátion mais estável.

16 · A Cr^{6+} (laranja) é reduzido a Cr^{3+} (verde).

17 · C Etanol tem o grupo $CH_3–CH(OH)–$; forma CHI_3.

18 · B A isopropila do cumeno vira acetona.

19 · D Entra –COOH na posição orto.

20 · A O OH ativa as posições orto e para.

A Química continua no Clube

Mais resumos, infográficos e questões comentadas esperam por você.
Siga o perfil e acesse o site para continuar estudando.

SIGA NO INSTAGRAM

@clube_da_quimica

ACESSE O SITE

ClubedaQuimica.com

Material elaborado por Genilson Pereira Santana