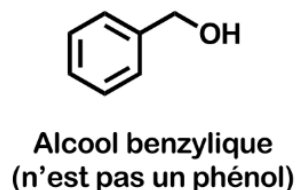
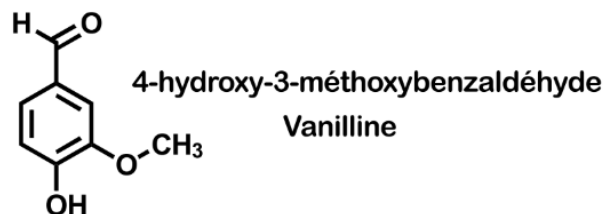
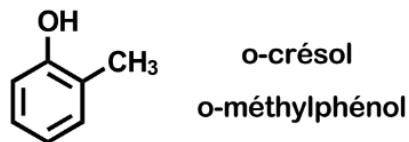
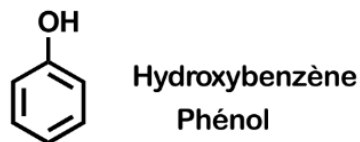


## I. Définition

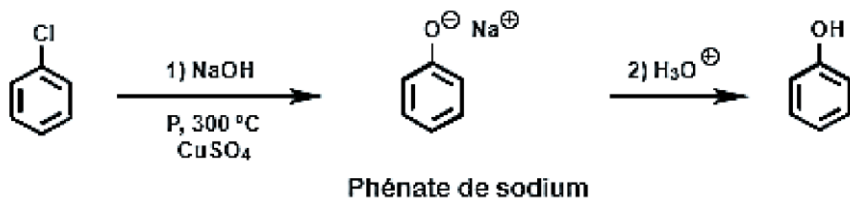
Un **phénol** est un dérivé du benzène substitué par une **fonction alcool (hydroxyle)**.  
La fonction alcool doit être portée directement par le cycle benzénique.



## II. Préparation

### A. Hydrolyse des halogénures d'aryles

Concerne les structures benzylques liant un **halogène**

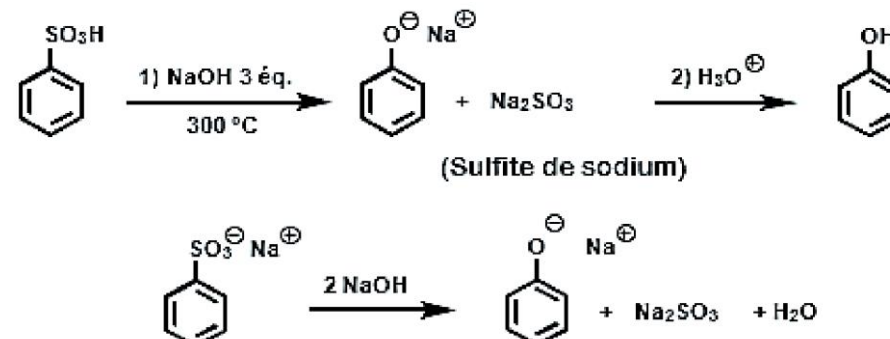


A partir du chlorobenzène en condition basique (**NaOH**) et dans des conditions dures et en présence d'un catalyseur ( $\text{CuSO}_4$ )

Mécanisme : 1) Hydrolyse du Cl et formation d'un phénate de sodium  
2) Hydrolyse acide et formation du phénols

### B. Fusion alcaline des acides arylsulfoniques

Concerne les structures benzylques liant un **acide sulfonique**

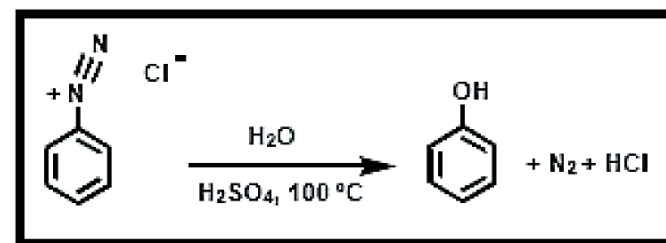


Un **acide benzène sulfonique** en présence de **3 équivalent** de **soude** à 300°C

Mécanisme : 1) Le premier équivalent permet de former le benzenesulfonate  
2) Les deuxièmes et troisièmes équivalents permettent la formation  
Du phénate de sodium et du sulfite de sodium  
3) Avec une hydrolyse acide on forme le phénol

### C. Décomposition des diazoïques

Concerne les structures portant un **diazote**

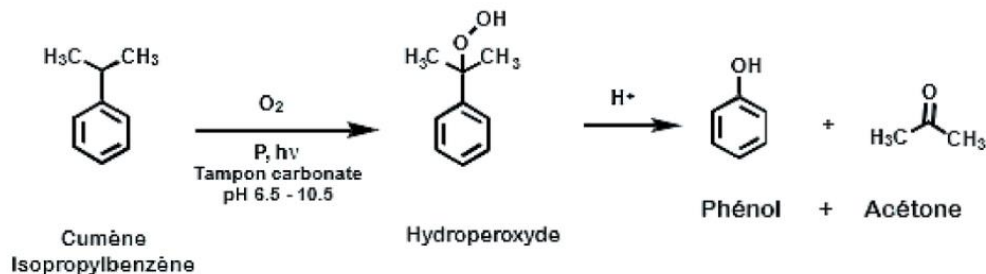


Un chlorure de benzenediazonium en milieu aqueux, en conditions acides va être décomposé (≠ de l'hydrolyse) pour former du phénol, du diazote ( $\text{N}_2$ ) et de l'acide chlorhydrique

Les **diazoïques** sont des composés qui se décomposent facilement

## D. Synthèse industrielle à partir du Cumène

Concerne les structures benzyliques liant un **isopropyl**.

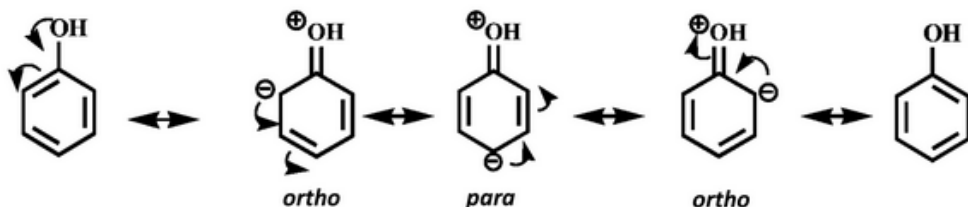


Un **cumène** est mis en présence de dioxygène, d'un tampon carbonate dans des conditions d'irradiation (hv) et de pression élevée.

Mécanisme : 1) formation d'un hydroperoxyde de cumène, très instable  
2) Formation d'une acétone et d'un phénol en milieu acide

## III. Réactivité

### A. Structure électronique

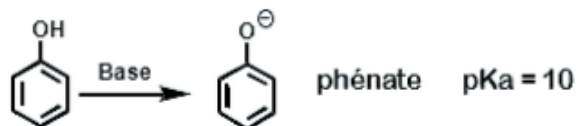


Le **phénol** est orienteur ortho/para : Le groupement hydroxyle possède un effet **mésomère +M** et un **effet inductif -I**

Le phénol est **activant** (l'effet mésomère est prédominant) et les SE seront favorisées.

### B. Propriétés acido-basiques

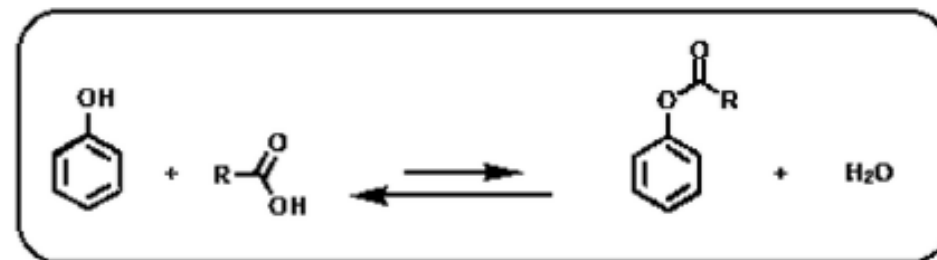
Ils sont plus acides que les alcools (Pka plus faible) car la base conjuguée est plus stable



## IV. Propriétés chimiques

### A. Propriété liée à l'atome d'hydrogène

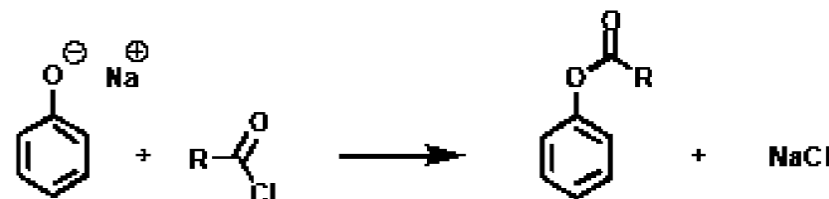
#### 1. Réaction d'estérification



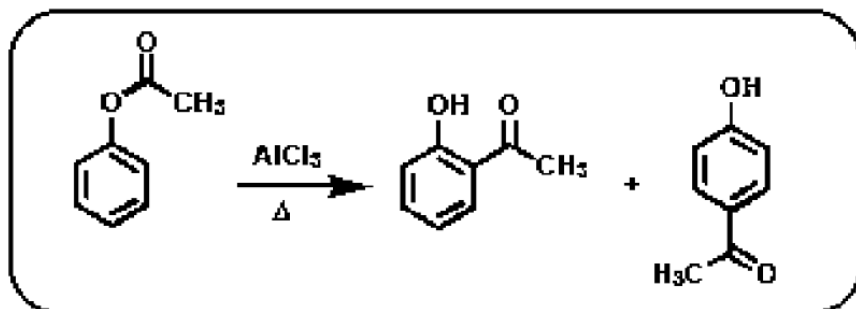
Rendement faible en ester

Un phénol en présence d'un **acide carboxylique** donnera un **ester** et une **molécule d'eau**, la réaction est équilibrée dans le sens du phénol, les esters étant sensibles à l'eau

Réaction alternative :



Dans ce cas, il n'y a pas de molécule d'eau pour hydrolyser la liaison ester.  
La réaction est **quasi-totale**.



Acétate de phényle

$T > 100\text{ °C}$

$T < 100\text{ °C}$

(hydroxyacétophénone)

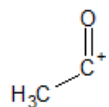
Un **ester** avec un **acide de Lewis** et **sous chauffage** forme du **hydroxycétophénone**

**Substitué en ortho** si :  $T > 100\text{ °C}$

**Substitué en para** si :  $T < 100\text{ °C}$

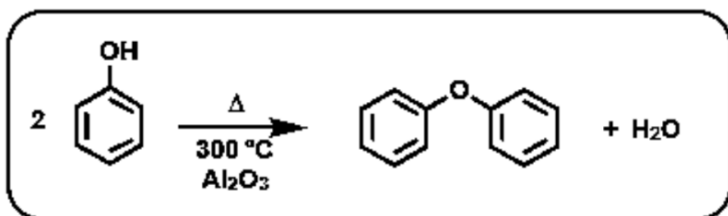
Il s'agit d'une réaction de transposition du groupement acyle par une  $S_E$

Il y aura la formation d'un ion acylium :



## 2. Réaction d'éthérification

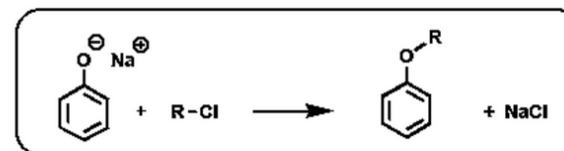
a. Déshydratation :



Diphényl éther

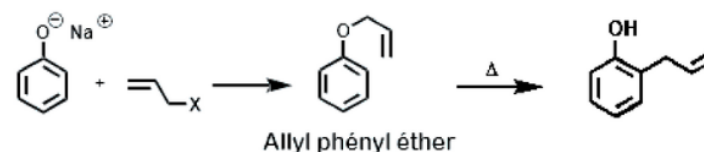
A partir de **2 équivalent phénols**, sous chauffage et un agent déshydratant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on forme un **diphényle éther**

b. Substitution nucléophile : Réaction de Williamson



L'avantage de cette réaction c'est qu'on peut former des étheroxydes mixtes et pas forcément symétriques.

c. Application : Réarrangement de Claisen



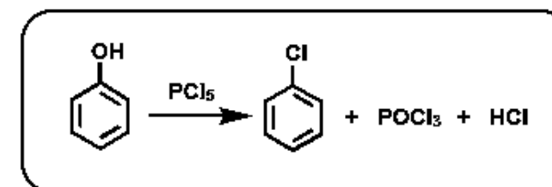
Allyl phényl éther

On forme par la réaction de Williamson un allyl-phényl-éther, sous l'effet de la chaleur on va avoir un déplacement du groupement allyle.

Il existe une étape intermédiaire avec perte de l'aromaticité qui est ensuite restaurée

## B. Propriétés dues au groupement hydroxyle phénolique

### 1. Réaction d'halogénéation

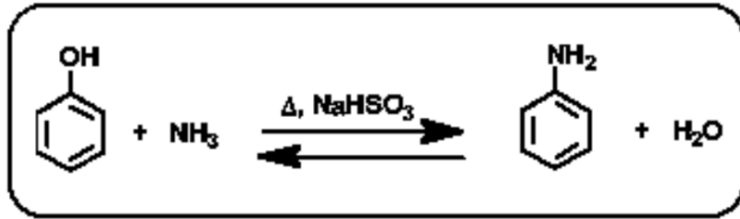


**Halogénéation** d'un phénol grâce à la  $\text{PCl}_5$ .

$\text{PCl}_5$  permet d'avoir un bon groupe partant et donc de former le **chlorobenzène**

## 2. Réaction d'amination : Réaction de Bücherer

Réaction **d'amination** donnant une **aniline** à partir d'un **phénol** et d'un **ammoniac**



**NaHSO<sub>3</sub> : bisulfite de sodium**

Réaction également possible sur les composés alpha et bêta naphols

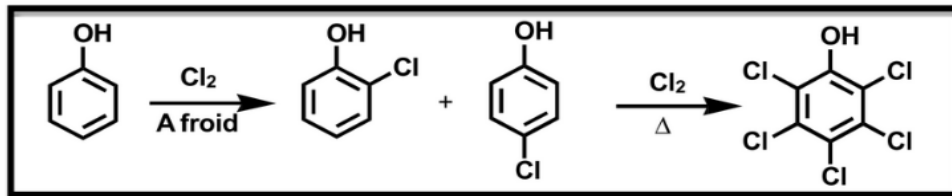
## C. Propriétés dues au noyau aromatique

### 1. SE commune à toutes les aromatiques

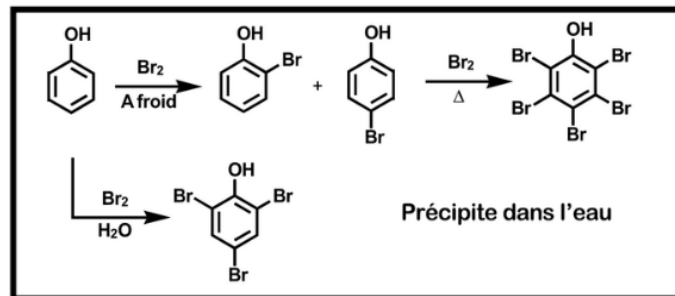
#### a. Réaction d'halogénéation

Le phénol est un noyau activé, les SE auront lieu facilement donc un acide de Lewis ne sera pas nécessaire

On forme à froid un dérivé **mono substitué en ortho ou para**, en chauffant on obtient un dérivé substitué sur toutes les positions (pentachloré)



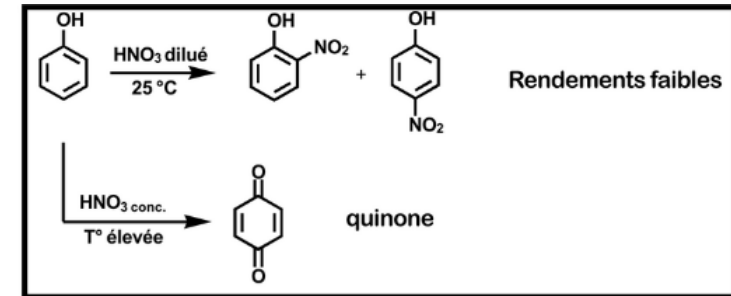
C'est la même chose pour les dérivés **bromé** avec une particularité : dans l'eau on pourra seulement tri-substituer



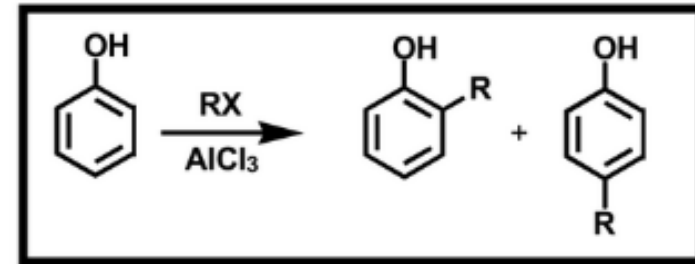
#### b. Réaction de nitration

Du **phénol** + acide nitrique dilué à T ambiante : Forme du nitrophénolate en ortho/para avec un faible rendement.

**Phénol** + acide nitrique concentré et à T élevée : On **oxyde** le phénol et on forme une quinone

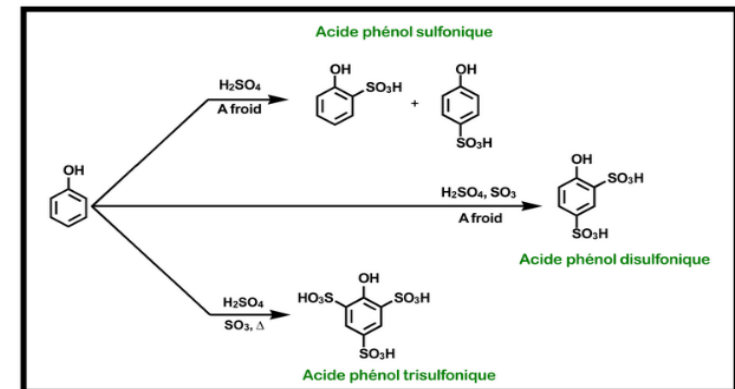


#### c. Réactions d'alkylation de Friedel et Craft



L'acide de Lewis génère l'espèce électrophile qui va pouvoir réagir

#### d. Sulfonation



**Phénol** + acide sulfurique à froid : Acide phénol **sulfonique** (en ortho/para)

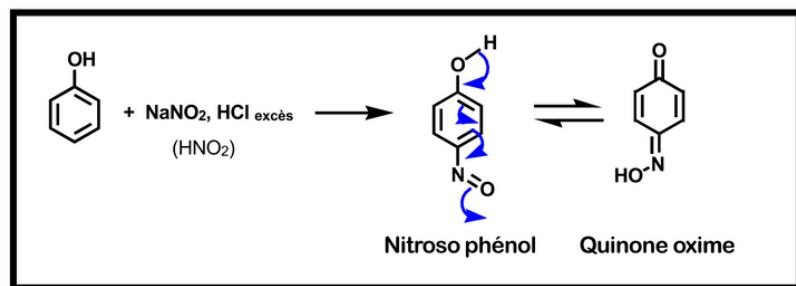
**Phénol** + acide sulfurique à froid + trioxyde de soufre : Formation d'un acide **disulfonique bisubstitué**.

**Phénol** + acide sulfurique à chaud + trioxyde de soufre : Formation d'un acide tri **sulfonique**

Le Trioxyde de soufre permet d'empêcher l'acide d'être hydrolysé

## 2. Substitutions électrophiles propres aux noyaux activés

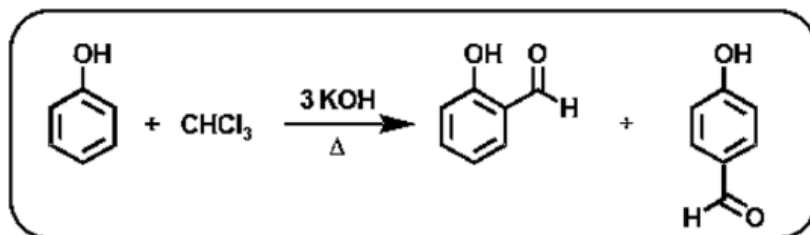
### a. Réaction de nitrosation



**Phénol** + acide nitreux ( $\text{HNO}_2$  formé par  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) forme du **Nitroso phénol**

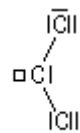
Cette molécule s'équilibre par tautomérisation et forme une **quinone oxime**

### b. Réaction de formylation des phénates : réaction de Reimer-Tiemann



Cette réaction est un bilan de **SE** passant par un mécanisme très complexe  
On utilise le formyle (aldéhyde le plus court avec 1 carbone).

On forme un intermédiaire dichlorocarbène :

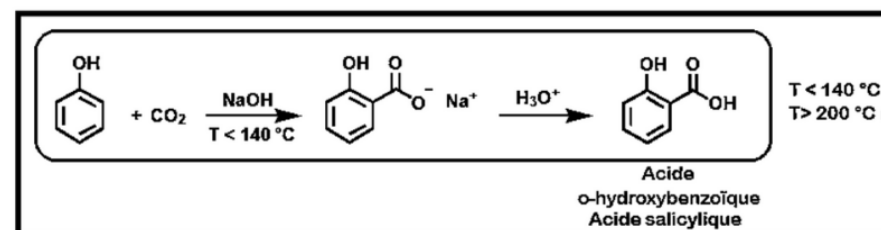


### c. Réaction de Carboxylation : Réaction de Kolbe – Schmitt

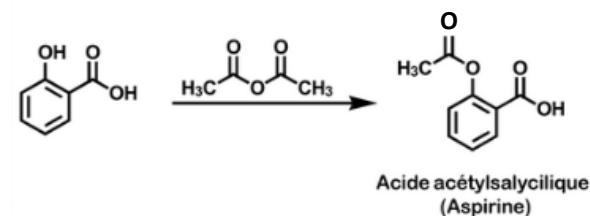
C'est une réaction de carboxylation qui aboutit à deux produits en fonction de la température :

**Si  $T < 140^\circ\text{C}$  on aura le dérivé ortho**

**Si  $T > 200^\circ\text{C}$  on aura le dérivé para**



Application :

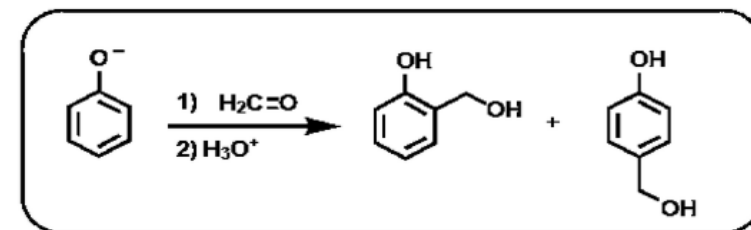


Réaction d'acétylation de l'acide salicylique et formation de l'acide acétylsalicylique (ou aspirine)

### d. Condensation avec le formaldéhyde

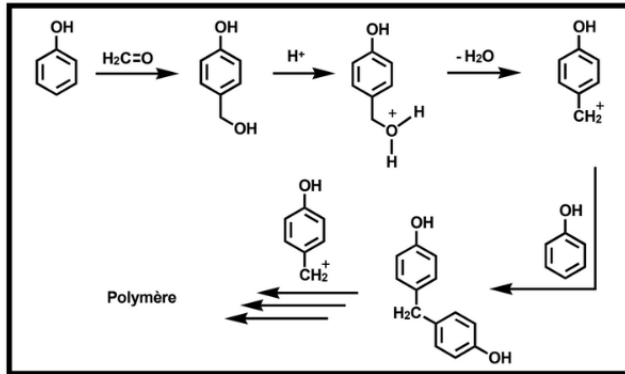
En milieu basique

La réaction entre un phénate et un aldéhyde permet la formation d'un hydroxyméthylphénol en ortho/para

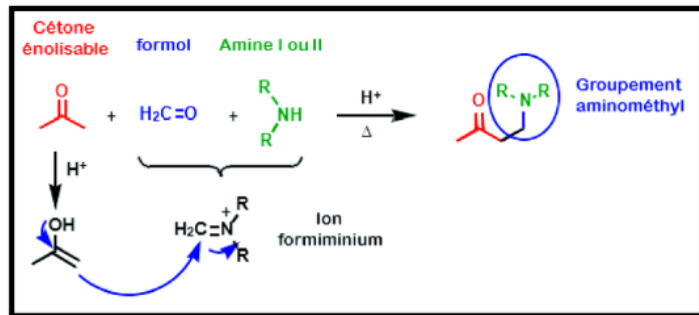


En Milieu acide

En milieu Acide la réaction est possible mais est difficilement contrôlable, il y aura une polymérisation. Les H<sup>+</sup> du milieu vont rendre la polymérisation possible en formant des carbocations réactifs



#### e. Réaction d'aminométhylation de Mannich



Elle fait intervenir 3 composant qui vont fusionner et former un groupement aminométhyl :

Une cétone éolisable : Existe sous deux forme céto-énolique (tautomérie)

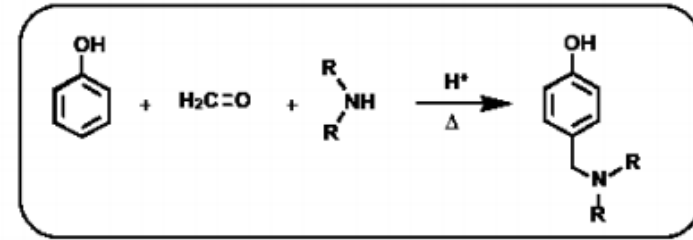
Un formol

Une amine primaire ou secondaire (il faut la présence d'un H pour permettre la condensation)

Mécanisme : 1) L'amine nucléophile va attaquer le carbone du formaldéhyde pour former l'ion formiminium et de l'eau

2) l'énol, nucléophile, va attaquer le carbone δ<sup>+</sup> de l'ion formiminium

La réaction fonctionne aussi sur le phénol, la substitution aura surtout lieu en para à cause de la gêne stérique

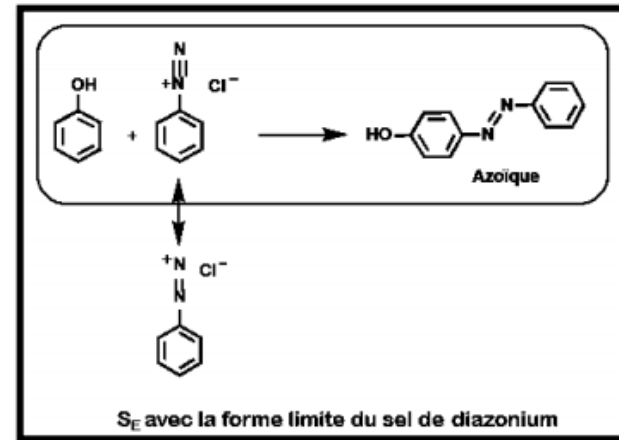


#### f. Réaction de copulation des diazoïques

Substitution électrophile caractéristique des noyaux activés, retrouvé aussi avec l'aniline

Le **phénol** + diazoïque forment un azoïque

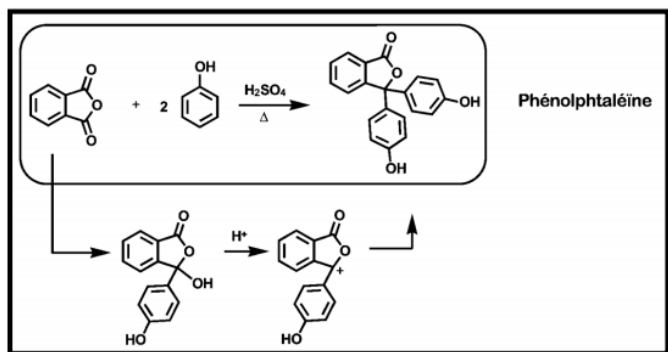
Exemple : sel de diazonium a une forme limite où la charge positive change d'atome d'azote. Le phénol va attaquer l'azote N<sup>+</sup> électrophile pour former cette azoïque



g. Réaction de condensation avec l'anhydride phtalique

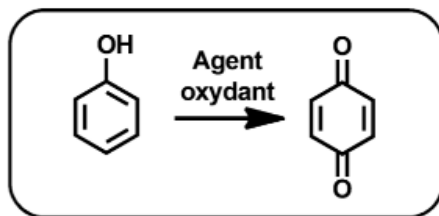
2 équivalents en phénol en présence d'un anhydride phtalique dans des conditions de chauffage et d'acidité permettent la formation de la phénolphtaléine avec le substituant en para à cause de la gêne stérique

Il s'agit de deux SE consécutives



D. Réactions d'oxydation

Réaction entre un phénol et un agent oxydant : formation d'une quinone



E. Réaction de réduction

On ne peut pas réduire la fonction hydroxyle : Si on réduit, on obtient le **cyclohexanol**.

Pour réduire du  $H_2$ , en présence d'un métal (pour les aromatiques on utilise du Nickel et une forte température.

