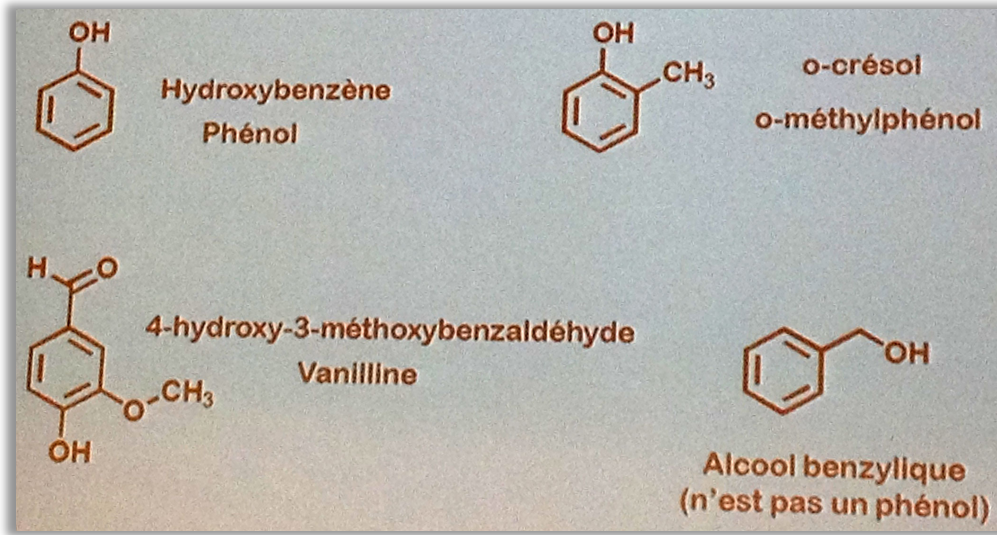


LES PHENOLS

I. Définition

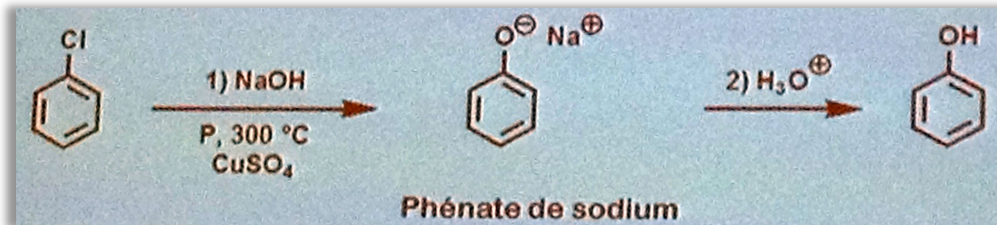
Un **phénol** est un dérivé du benzène substitué par une fonction alcool (= fonction hydroxyle). La fonction alcool doit être **directement portée** par le cycle benzénique.



II. Préparation

A. Hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles

Concerne les structures benzylques liant un halogène



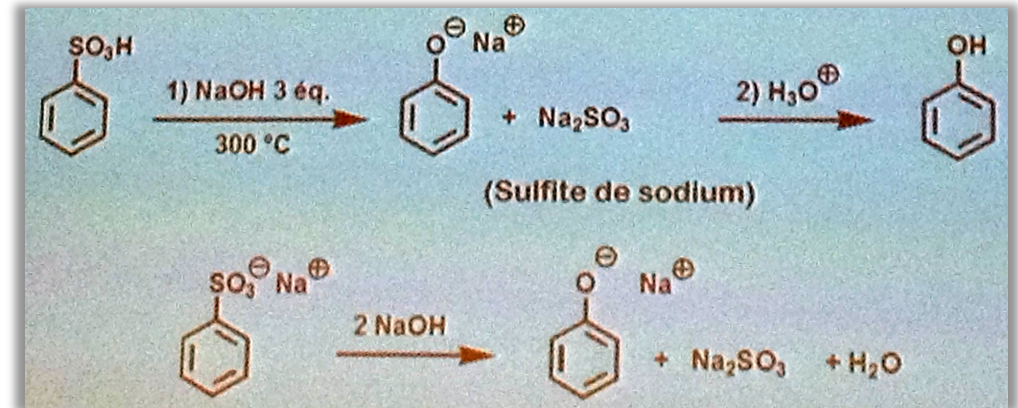
Exemple : Chlorobenzène placé en condition basique (soude NaOH) et dans des conditions drastiques (P et T élevées, en présence d'un catalyseur (sulfate de cuivre CuSO₄))

➤ Mécanisme

- ☞ Hydrolyse du Cl → formation du **phénate de sodium**
- ☞ On place le phénate de sodium en milieu acide → formation du **phénol**

B. Fusion alcaline des acides arylsulfoniques

Concerne les structures benzylques liant un acide sulfonique



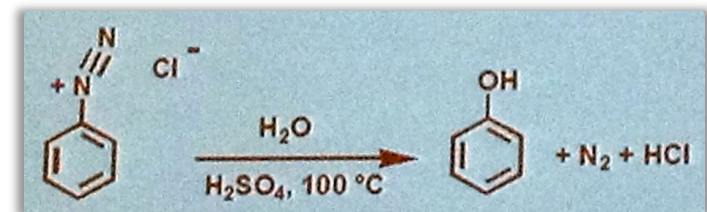
Exemple : acide benzène sulfonique mis en présence de 3 équivalents en soude à 300°C.

➤ Mécanisme

- ☞ 1^{er} équivalent : permet la déprotonation de l'acide benzène sulfonique → formation du **benzènesulfonate**
- ☞ 2^{ème} et 3^{ème} équivalents : permettent la formation du **phénate de sodium** et du **sulfite de sodium**
- ☞ On place le phénate de sodium en milieu acide → formation du **phénol**

C. Décomposition des diazoïques

Concerne les structures benzylques liant un diazote (N≡N)



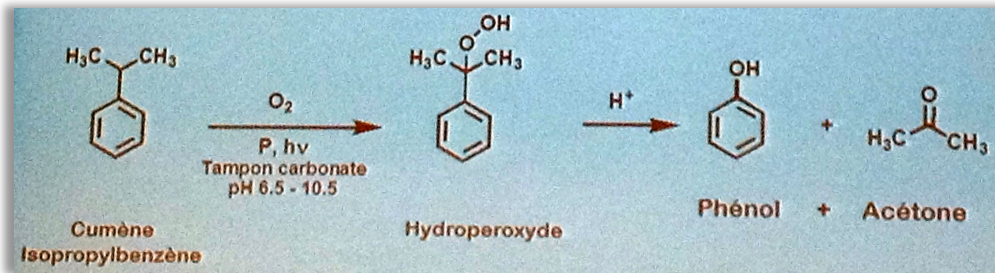
Exemple : un chlorure de benzènediazonium est mis en présence d'eau, dans des conditions d'acidité forte et de T élevée.

- ☞ Formation d'un **phénol**, d'un **diazote** (N₂) et d'un **acide chlorhydrique** (HCl)

Les diazoïques sont des composés instables se décomposant facilement.

D. Synthèse industrielle à partir du Cumène

Concerne les structures benzyliques *liant un isopropyl*



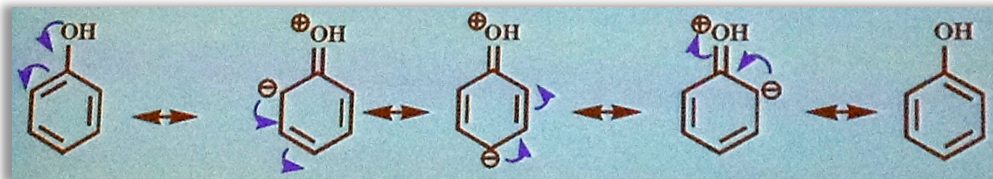
➤ Mécanisme

Un Cumène (= Isopropylbenzène) est mis en présence de dioxygène (O₂) et d'un tampon carbonate dans des conditions d'irradiation et de P élevée :

- Formation d'un **hydroperoxyde de Cumène**, molécule très instable, qui se décompose et explose facilement
- Formation d'un **phénol** et d'une **acétone** dans des conditions d'acidité

III. Réactivité

A. Structure électronique

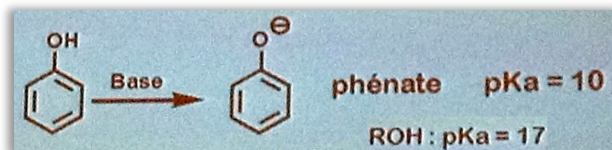


Le Phénol est orienteur ortho/para : le **groupement hydroxyle** ayant des effets électroniques +M et -I, les sommets ortho et para ont tendance à être plus électronégatifs que le sommet méta.

Le Phénol est activant : l'effet mésomère +M de la fonction hydroxyle donne des électrons au cycle benzénique. Les **S_E** seront favorisées.

B. Propriétés acido-basiques

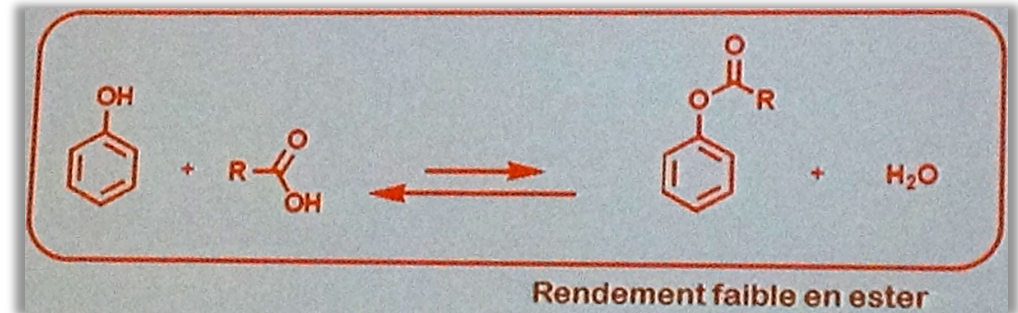
Ils sont **plus acides que les alcools** (pKa plus faible), car ils se déprotonent plus facilement pour former la **base conjuguée** (phénate), qui est beaucoup plus stable (mésomérie).



IV. Propriétés chimiques

A. Propriétés dues à la mobilité de l'atome d'hydrogène

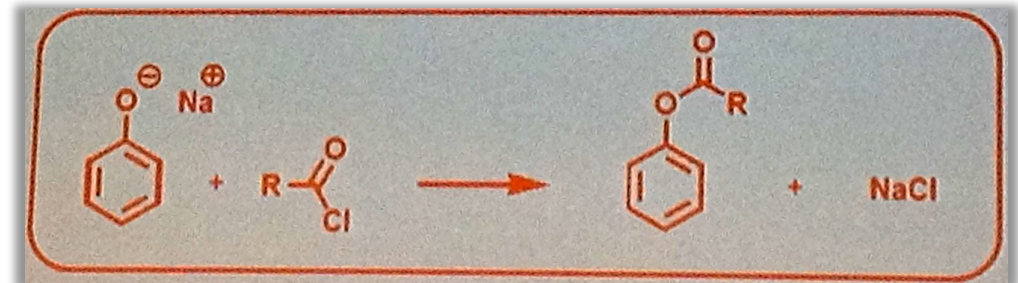
1. Réaction d'estérification



Un alcool mis en présence d'un acide carboxylique donnera un **ester** et une molécule d'**H₂O**.
La réaction est équilibrée dans le sens du phénol, le **rendement est faible en ester**.

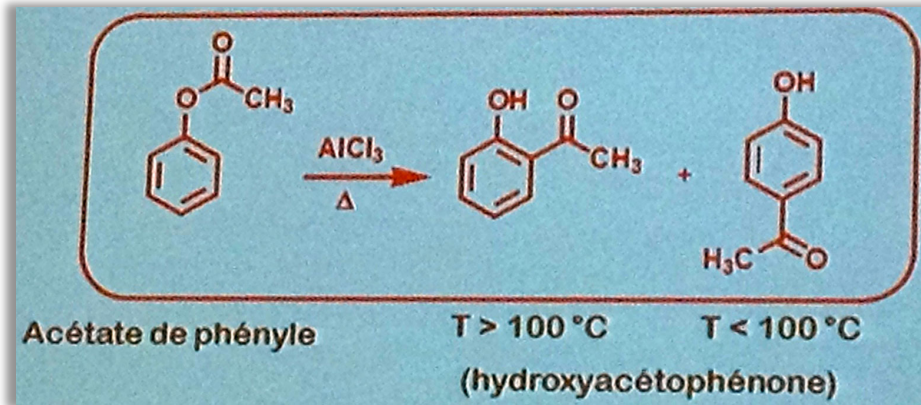
a. Alternative

La présence d'eau entraîne l'hydrolyse de l'ester



L'utilisation d'un chlorure d'acyle au lieu d'un acide carboxylique permet une **réaction quasi-totale**, car on ne forme pas d'eau.

b. Application : transposition de Fries

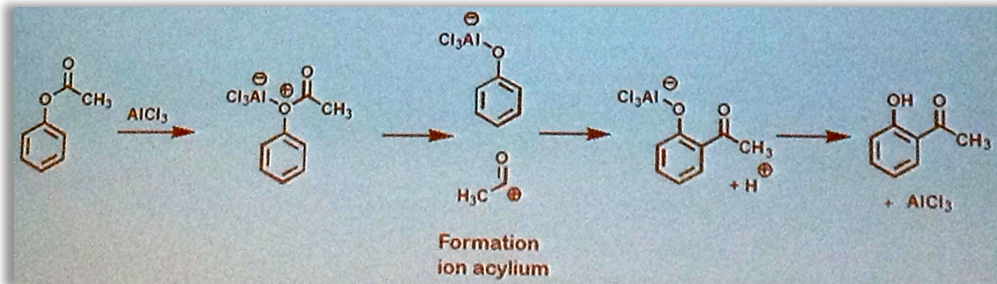


Un ester mis en présence d'un acide de Lewis ($AlCl_3$), sous chauffage, permettra la formation d'un hydroxyacétylphénol substitué en :

- ↳ Ortho : si $T^\circ > 100^\circ C$
- ↳ Para : si $T^\circ < 100^\circ C$

Il s'agit d'une réaction de transposition du groupement acyle de l'ester, aboutissant à une S_E sur phénol.

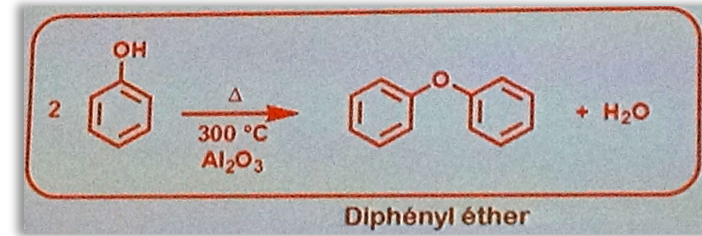
➤ **Mécanisme**



- ☞ Le DNL de l'O attaquera l'acide de Lewis, qui a une lacune électronique → formation d'une **structure instable**
- ☞ Cette **structure est stabilisée** par rupture de la liaison C-O du groupement acyle → on libère un **ion acylium**
- ☞ Par S_E , l'ion acylium se liera au phénol : en ortho ou para selon la T° de la réaction
- ☞ On restitue le catalyseur à l'issue de la réaction

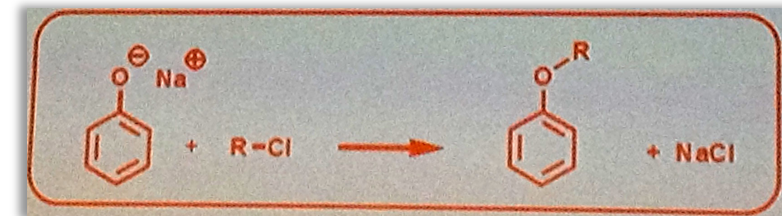
2. Réaction d'éthérification

a. Déshydratation



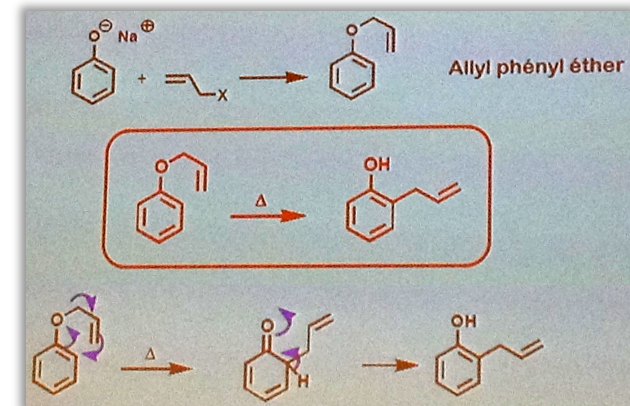
A partir de 2 équivalents phénols, sous chauffage et agent déshydratant (ici Al_2O_3) → forme un diphényl éther

b. Substitution nucléophile : Réaction de Williamson



La liaison C-R se casse, le phénate est nucléophile (chargé -) → on forme un étheroxyde mixte

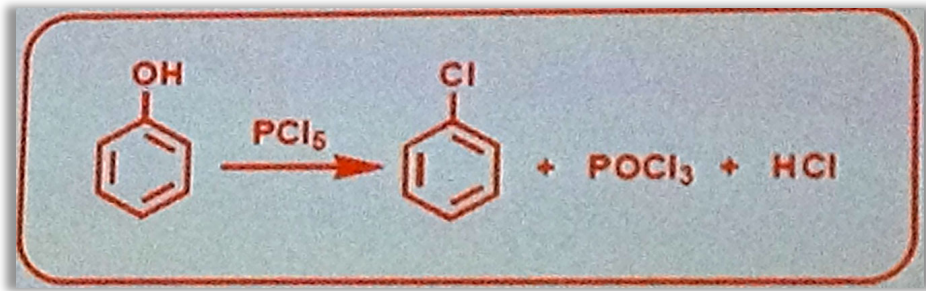
c. Application : réarrangement de Claisen



- ☞ **Réaction de Williamson** : on forme (par S_N) un **allyl-phényl-éther** (= éther particulièrement sensible à la température)
- ☞ **Réarrangement de Claisen** : par déplacement du groupement allyle (de l'O au C en ortho)
 - ↳ Rupture de l'aromaticité de la molécule permise par le chauffage et son apport énergétique → **étape limitante de la réaction**
 - ↳ Restauration par la déprotonation du C en ortho de la structure aromatique

B. Propriétés dues au groupement hydroxyle phénolique

1. Réaction d'halogénéation

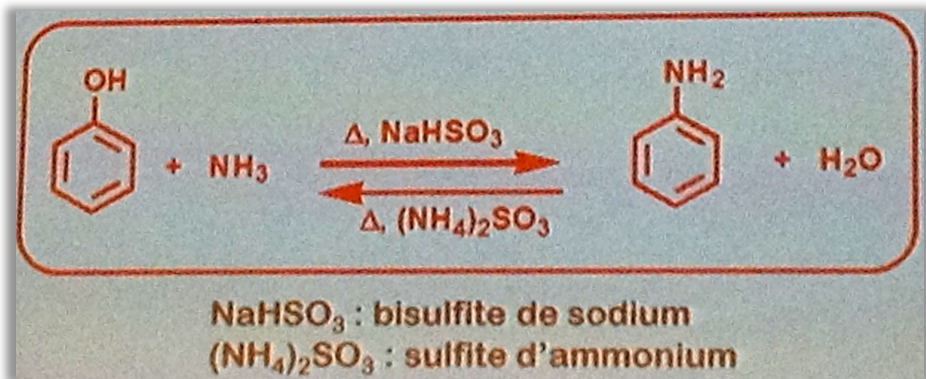


Réaction d'halogénéation du chlorobenzyl à partir d'un phénol.

Les réactifs d'halogénéation (tels PCl_5 et $SOCl_2$) fonctionneront sur des alcools aliphatiques, aromatiques, sur des acides carboxyliques → donnant du **chlorure d'acyle**

2. Réaction d'amination : réaction de Bücherer

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



☞ Sens direct : réaction catalysée par du **chauffage** et du **bisulfite de sodium** ($NaHSO_3$)

☞ Sens indirect : réaction catalysée par du **chauffage** et du **sulfite d'ammonium** ($(NH_4)_2SO_3$)

Réaction également possible pour les composés **alpha** et **béta** naphthols

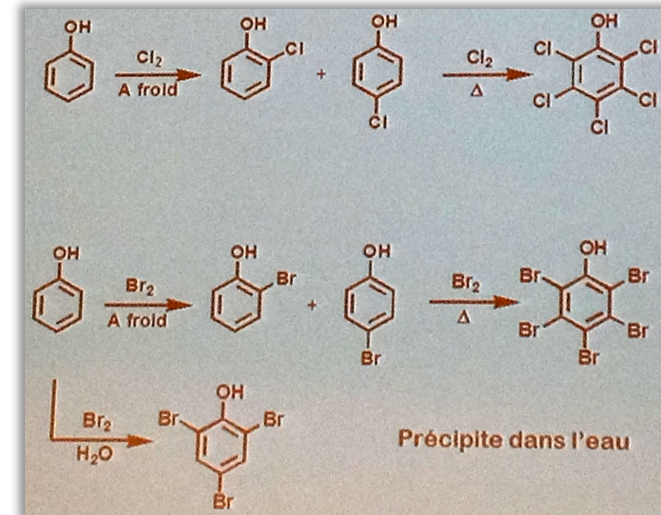
C. Propriétés dues au noyau aromatique

1. S_E communes à tous les aromatiques

a. Réaction d'halogénéation

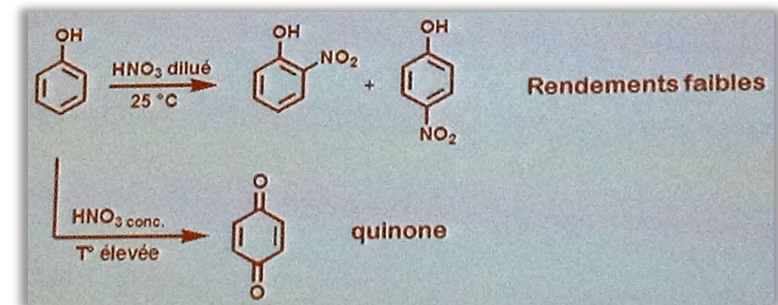
Le phénol est un noyau activé, les S_E se feront donc facilement → un **acide de Lewis n'est pas nécessaire**

On forme : ☞ A froid : un **dérivé substitué en ortho** et un **dérivé substitué en para**
☞ En chauffant : un **dérivé substitué de partout** (= plurisubstitution)



La réactivité est la même pour les **bromes**, mais avec une **particularité** : **produit tri-substitué** si on fait la réaction dans l'eau

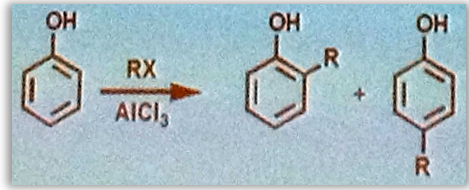
b. Réaction de nitration



☞ Phénol + Acide nitrique (HNO_3) dilué à T ambiante → forme du **nitrophénolate**, par **substitution en ortho ou para** → **rendements faibles**

☞ Phénol + Acide nitrique (HNO_3) concentré à T élevée → forme une **quinone**, par **oxydation**

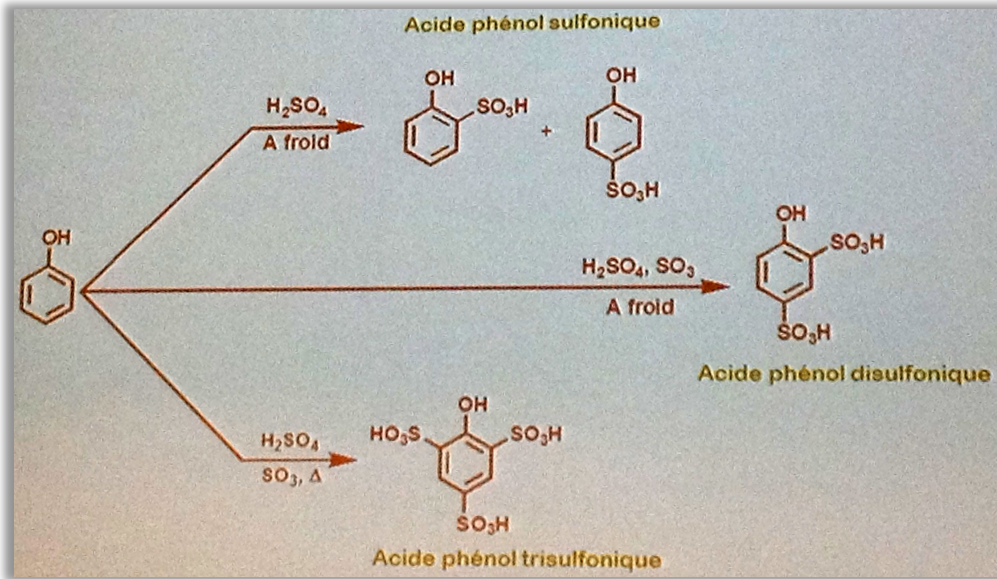
c. Réaction d'alkylation de Friedel et Crafts



L'acide de Lewis est nécessaire pour former le carbocation.

Ce carbocation est créé après rupture de la liaison avec l'halogénoalcane.

d. Sulfonation



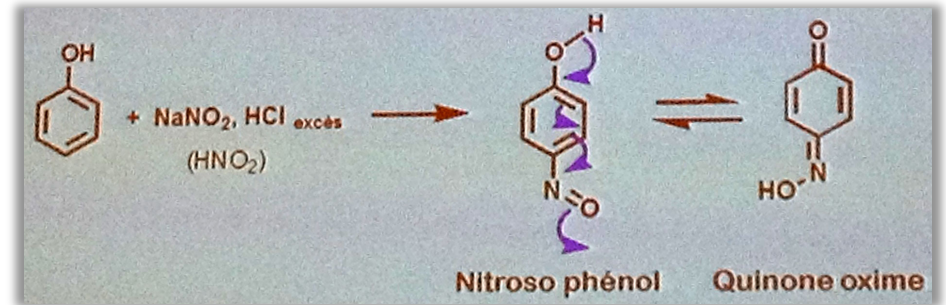
Phénol + acide sulfurique à froid → formation d'un **acide phénol sulfonique** (monosubstitué en ortho ou para) → conditions douces

Phénol + acide sulfurique à froid + trioxyde de soufre (SO₃ = oleum) → formation d'un **acide phénol disulfonique** (bisubstitué en ortho et para) → l'oleum permet de piéger l'eau, responsable de l'hydrolyse de l'acide sulfonique

Phénol + acide sulfurique à chaud + acide sulfurique (H₂SO₄) + trioxyde de soufre (SO₃ = oleum) → formation d'un **acide phénol trisulfonique** (trisubstitué en ortho et para)

2. Substitution électrophiles (S_E) propres aux noyaux activés

a. Réaction de nitrosation

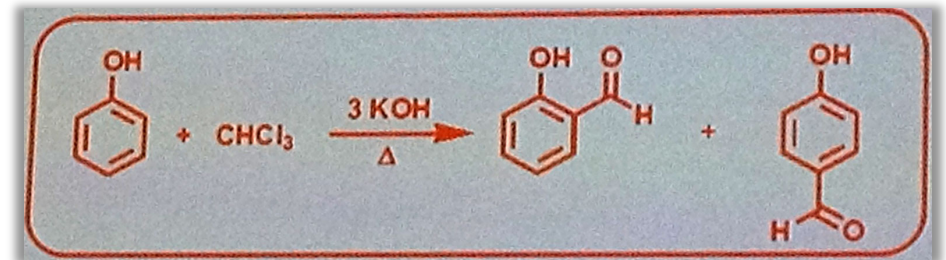


Phénol + acide nitreux (HNO₂ qui est formé par NaNO₂ + HCl) → forme du **nitroso phénol**

Cette molécule s'équilibre par déplacement de protons → forme une **quinone oxime**

L'équilibre est dit **tautomérique** (= déplacement de protons)

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

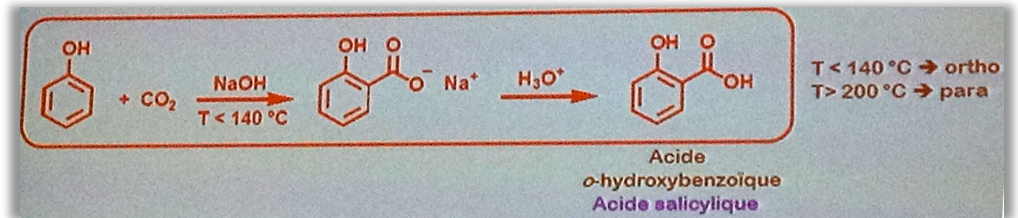


Cette formylation est un **bilan de S_E passant par un mécanisme très complexe**

c. Réaction de Carboxylation : réaction de Kolbe-Schmitt

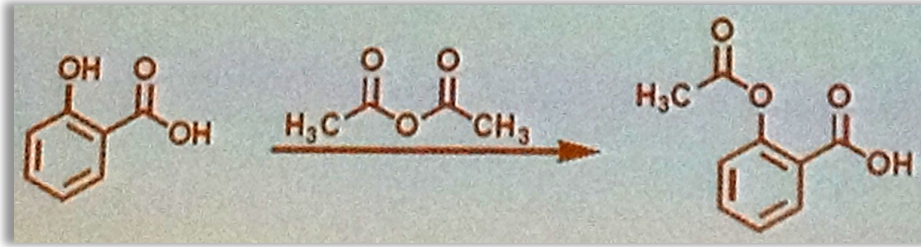
C'est une réaction de carboxylation qui aboutit à :

- ↳ un **acide ortho-hydroxybenzoïque** (= **acide salicylique**) : si T° < 140°C
- ↳ un **acide para-hydroxybenzoïque** : si T° > 200°C



Historiquement : l'acide salicylique est extrait du saule et de la spirée (= reine des prés → donne son nom à l'aspirine), et était utilisée pour ses propriétés anti-inflammatoires, antipyrétiques, analgésiques → sans savoir que c'était cet acide qui était dedans.

➤ **Application**



Réaction d'acétylation de l'acide salicylique → formation de l'**acide acétylsalicylique** (ou aspirine), malgré les propriétés similaires des deux composés

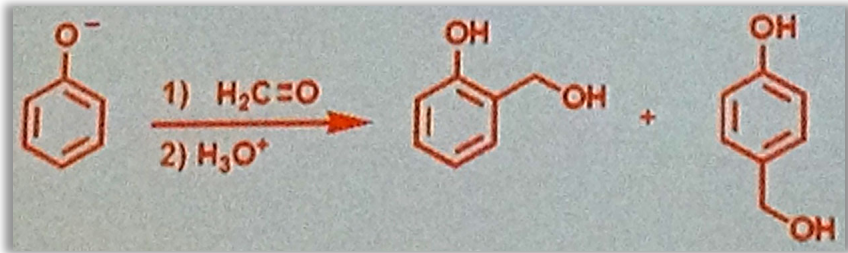
La carboxylation du phénol rend la **molécule plus acide** qu'elle ne l'est déjà → ajout d'un substituant électro-attracteur, qui attire les électrons de la liaison O-H et la fragilise → l'**acide salicylique étant déjà très acide**.

Hoffman (laboratoire Bayer, suite aux problèmes d'intolérance au traitement par acide salicylique éprouvé par son père) élabore une protection par ajout d'un acétyl masquant l'acidité du produit.

d. Condensation avec le formaldéhyde

➤ **En milieu basique**

La réaction entre un phénate et un aldéhyde permet la formation d'un **hydroxyméthylphénol**. L'hydroxyméthylation se faisant en ortho ou para.

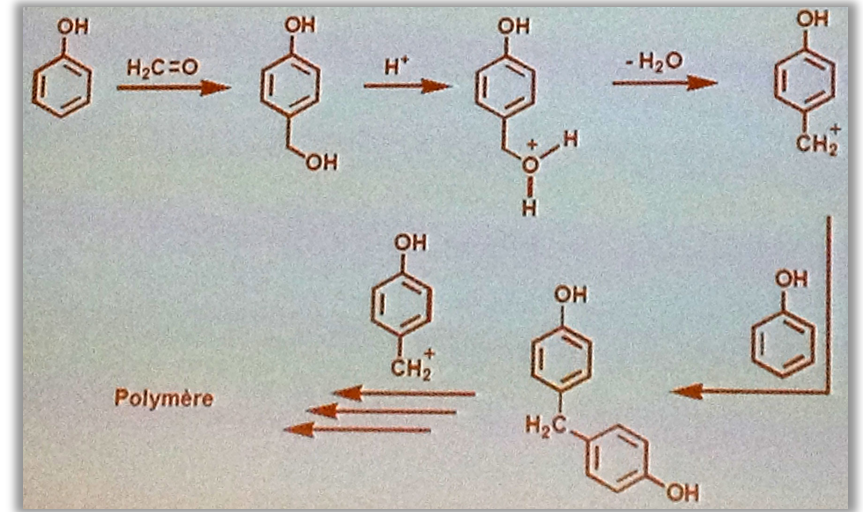


Mécanisme :

- ☞ Le carbone δ+ de l'aldéhyde est attaqué par le DNL du carbone (chargé -) en ortho/para du phénate (grâce à l'effet mésomère +M) → formation d'un **carbone pentavalent** → la liaison la plus faible va se rompre, ce sera la liaison π (C-O) car plus faible en intensité que les liaisons σ
- ☞ H₃O⁺ protone et permet la formation de l'**hydroxyméthylphénol**

➤ **En milieu acide**

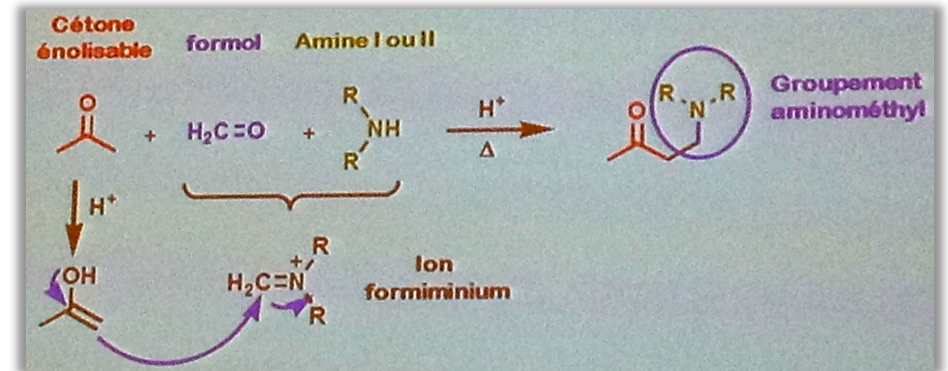
La réaction en milieu acide est beaucoup plus difficile à contrôler → le travail en milieu basique est préféré.



Mécanisme :

- ☞ Formation de l'**hydroxyméthylphénol en para**
- ☞ Protonation du OH dû à l'acidité du milieu
- ☞ Déshydratation → on forme un **carbocation**
- ☞ Répétition de la réaction avec de nouveaux phénols → formation d'un **polymère**

e. Réaction d'aminométhylation de Mannich

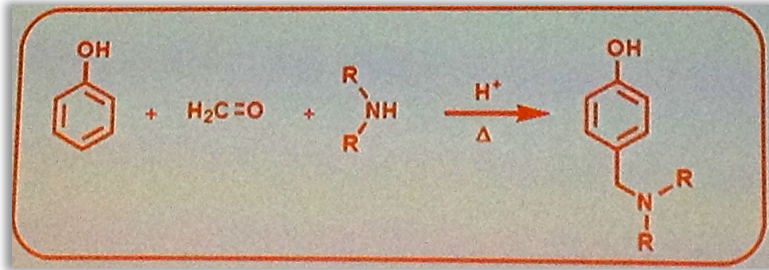


Elle fait intervenir 3 composants qui permettront la **formation d'un groupement aminométhyl** :

- ✓ Une cétone énolisable : peut exister sous la forme d'un équilibre tautomère céto-énolique (généralement déséquilibrée en faveur de la cétone → 99,9%)
- ✓ Un formol
- ✓ Une amine primaire ou secondaire : il faut qu'il y ait un H, permettant la condensation

➤ **Mécanisme**

- Le formol et l'amine vont se condenser → formation de l'ion forminium + élimination 1 H₂O
- En milieu acide, on déplace l'équilibre vers la formation d'énol
- Réaction intermoléculaire, le carbone de l'énol attaque le carbone de l'ion forminium → formation du groupement aminométhyl



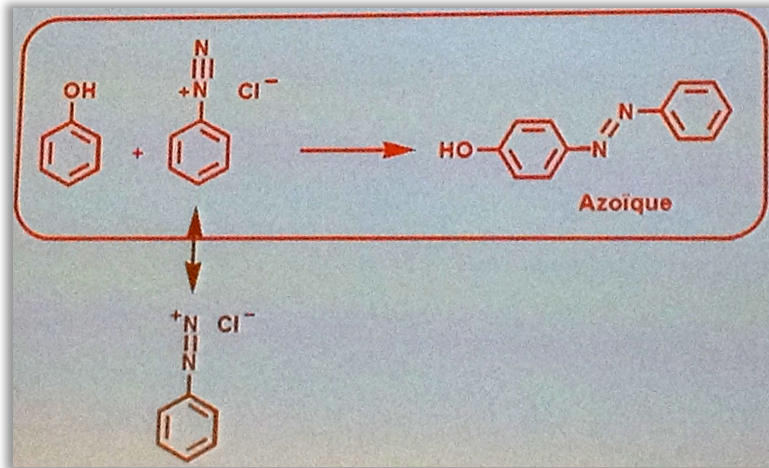
Ce mécanisme fonctionne aussi bien pour les composés aliphatiques qu'aromatiques.

Le phénol peut jouer le rôle de cétone énolisable par conjugaison → le substituant se place en para dû à la gène stérique.

f. Réaction de copulation des diazoïques

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

Phénol + diazoïque → forme un azoïque



➤ **Mécanisme**

- Un azote (chargé +) joue le rôle d'électrophile, qui agira avec le phénol
- S_E sur le sommet ortho ou para (préférentiellement para → gène stérique)
- Formation de l'azoïque correspondant

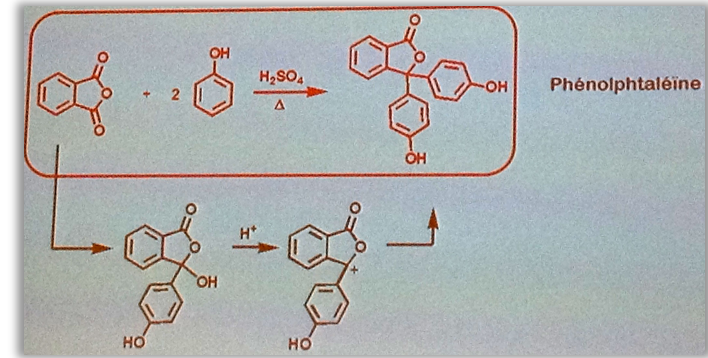
Cette réaction est très largement retrouvée dans l'industrie du colorant. La coloration est une fonction chimique dépendante de la conjugaison → les diazoïques sont très fortement colorés

g. Réaction de condensation avec l'anhydride phtalique

2 équivalents en phénol mis en présence d'un anhydride phtalique dans des conditions de chauffage et d'acidité permettent la formation de phénolphtaléine.

Il y a placement du substituant en para dû à la gène stérique.

La phénolphtaléine est un indicateur coloré, utilisé en chimie analytique. La structure va être modifiée en fonction du pH, entraînant une modification de la couleur, d'où leur dénomination.



➤ **Mécanisme : se traduit par 2 S_E**

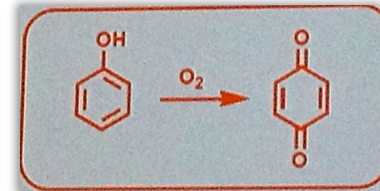
Les carbones des carbonyles de l'anhydride sont électropositifs, ils réagiront par S_E avec le phénol

- 1^{ère} S_E dans des conditions de chauffage et d'acidité → C en para du phénol attaque le C électropositif de l'anhydride.

- Catalyse acide → protone l'O de l'anhydride, qui s'en va → formation d'un carbocation
- 2^{ème} S_E → attaque du carbocation par le C en para du 2^{ème} équivalent phénol → formation du phénolphtaléine

D. Réaction d'oxydation

Réaction entre un phénol et dioxygène (O₂) → formation d'une quinone

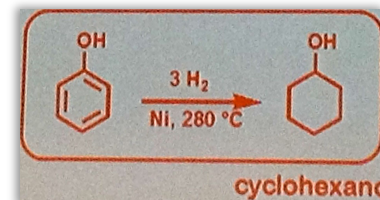


Retrouvé lors de la synthèse de nitroso phénol, limite des S_E :

- ↳ L'ajout d'acide nitreux en forte quantité → formation de quinone
- ↳ L'ajout d'acide nitreux en faible quantité → rendement faible de la réaction de nitration

E. Réaction de réduction

Même principe que pour les dérivés benzylques
Réaction entre un phénol et des équivalents de dihydrogènes, catalysée par un métal, un chauffage et généralement une pression élevée.



La réaction est totale, on brise l'aromaticité pour obtenir un cyclohexanol.