

Les phénols



Nîce
Tutorat
FACULTE DE MEDECINE

Les phénols sont des composés benzéniques portant une fonction alcool à liaison directe.

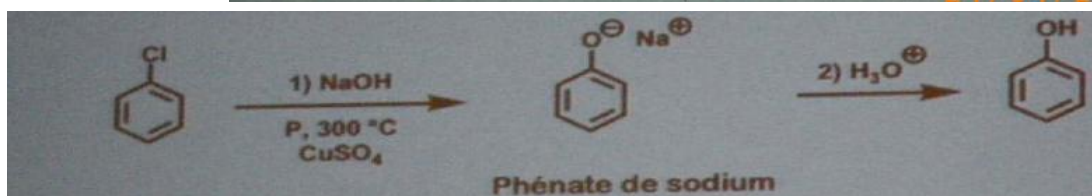
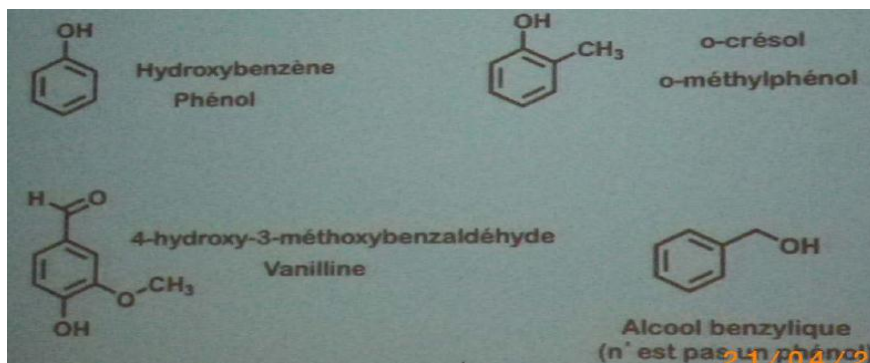
Le o-méthylphénol : « o » pour ortho.

I- Préparation

- Hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles

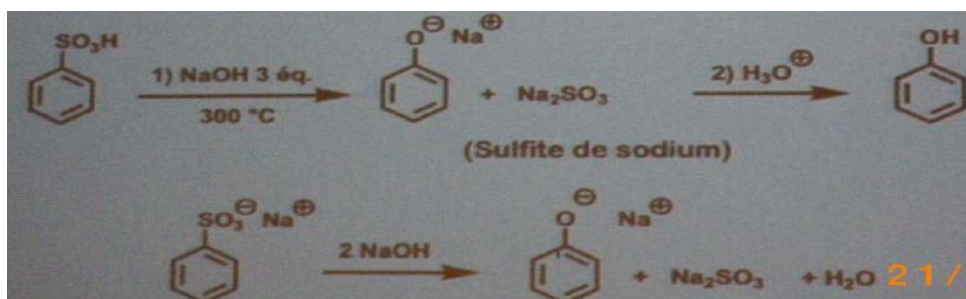
Soude + pression + 300°C + sulfate de cuivre = phénate de sodium.

Puis on fait une hydrolyse acide pour aboutir au phénol.



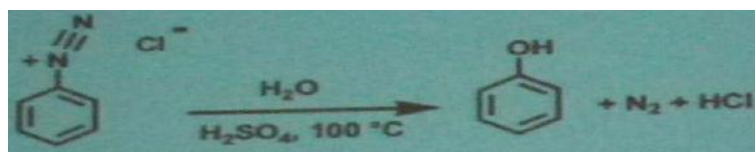
- Fusion alcaline des acides arylsulfoniques

on met 3 équivalent de soude à 300°C ce qui permet la déprotonation de l'acide sulfonique. Puis on fait une hydrolyse acide libère le phénol.



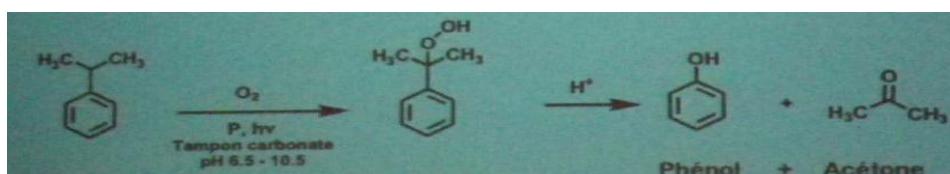
- Décomposition des diazoïques

On fait une hydrolyse acide à 100°C libération de HCl, de diazote et de phénol.



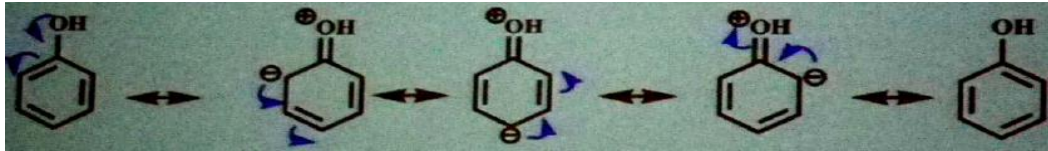
- Synthèse industrielle à partir du Cumène

On fait réagir le cumène avec O₂, pression et de la lumière donc un mécanisme radicalaire et un tampon carbonate ce qui forme un



hydroperoxyde. On place le produit en milieu acide H^+ pour avoir un phénol et une acétone.

II- Réactivité du phénol



La fonction alcool donne un effet mésomère donneur (qui l'emporte sur l'effet inductif attracteur). Un des doublets de l'O donne des charges - en ortho et para.

L'activation du cycle aromatique, riche en électrons, favorise les SE en position ortho/para.

La base conjuguée du phénol, le phénolate a un pKa de 10. Le proton de l'alcool est donc un acide très fort.

Lorsqu'on a $3NO_2$ sur le phénol, on a un $pKa = 0,25$ donc un acide très fort. **Les nitro appauvrissent le phénol en électron.**

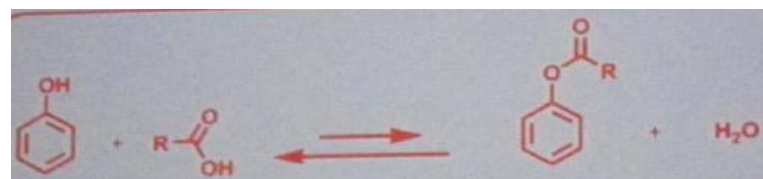
Avec un groupement aminé ($pKa > 10$) en ortho, on a un enrichissement du cycle en électron ce qui la rend moins acide.

III- Réactions

- Estérification

Cette réaction est due à la mobilité de l'H.

On peut faire réagir un phénol avec un acide carboxylique, cette réaction est réversible, donnant une faible proportion d'esters.

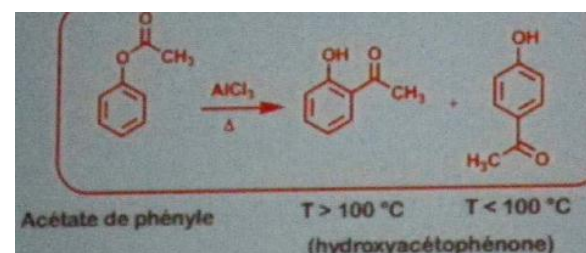


On fait réagir le phénolate avec un chlorure d'acide. Cette réaction est **irréversible**.



Transposition de Fries

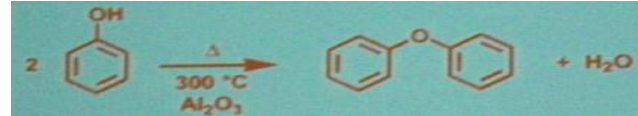
L'acétate de phényle réagit avec $AlCl_3$. Si $T > 100^\circ C$ on forme l'ORTHOhydroxoacétophénone. Si $T < 100^\circ C$ on forme le PARAhydroxyacétophénone.



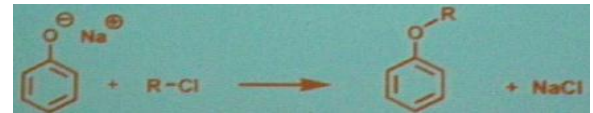
On passe par la formation d'un ion acylium (électrophile). En fin de réaction, le phénate se protonne et libère l'acide de Lewis qui a joué son rôle de catalyseur.

- **Ethérification**

On peut le faire par déshydratation, on chauffe à 300°C et on forme à partir 2 molécules de phénol, un diphenyléther avec libération d'H₂O.

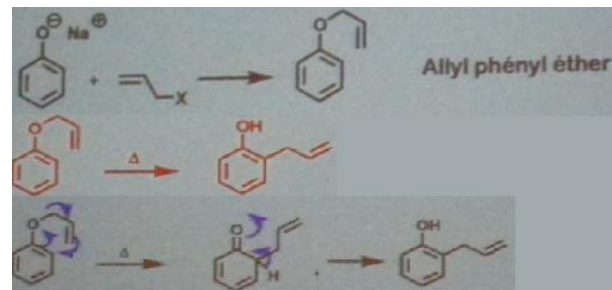


On peut avoir une éthérification par substitution nucléophile = réaction de Williamson. On fait réagir un phénate à un halogénoalcane, on forme un éther-oxyde.



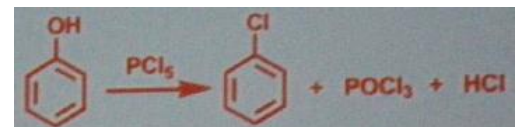
Par un réarrangement de Claisen en présence d'un simple chauffage, on obtient un allyl phényl éther.

On a une attaque en ortho par S_N. On passe par un intermédiaire cétonique puis on forme le phénol avec un groupement allyl en ortho de l'alcool.



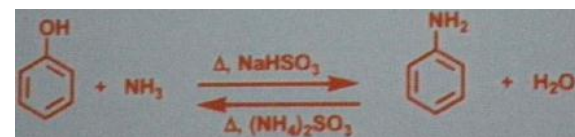
- **Réaction d'halogénéation**

Cette réaction est due au groupement hydroxyle. On utilise du pentachlorure de phosphore qui réagit avec l'alcool du phénol. On forme le chlorobenzène avec libération de HCl et de POCl₃.



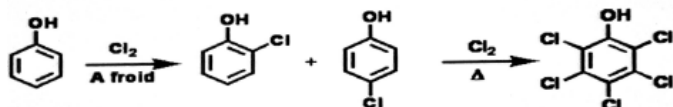
- **Réaction d'amination = réaction de Bücherer**

On fait réagir l'ammoniaQUE et le phénol, en présence de chaleur et du sulfite de sodium, on forme l'aniline avec libération d'eau. La réaction inverse est possible avec de la chaleur et du sulfite d'amminium. On peut faire réagir des naphthols (alpha position 1 ou bêta position 2) au lieu du phénol.

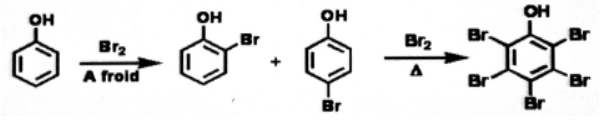


- **Substitutions électrophiles SE communes à tous les aromatiques**

Halogénéation

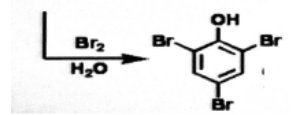


Sur le phénol on oriente en ortho/para. Cl est mésomère donneur et oriente aussi en ortho/para.



En présence de chauffage la chloration se fait sur toutes les positions.

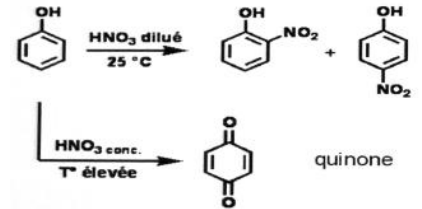
Le phénol en présence de Br₂ et d'eau ne fixe qu'en ortho et para formant un tribromophénol.



Nitration

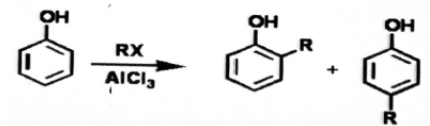
Le rendement est faible car OH est très activant, si on a **3eq** de HNO₃, on forme le trinitrophénol (acide picrique).

Avec HNO₃ concentré, on a une OXYDATION en parabenzoquinone.



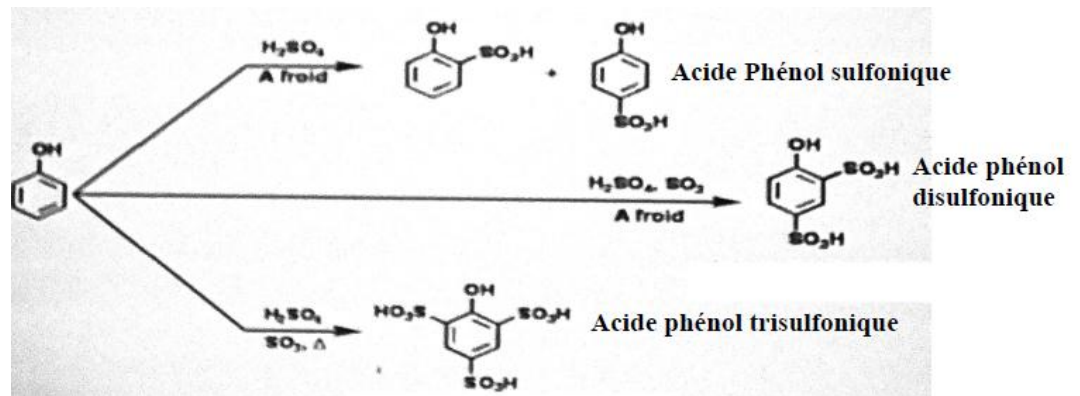
Alkylation de Friedel et Crafts

On a besoin d'un acide de Lewis (AlCl₃) avec l'halogénoalcane (chloroalcane) pour former le carbocation. On alkyl en ortho/para.



Sulfonation

A froid avec H₂SO₄ on a une monosulfonation. A froid avec l'oléum (= H₂SO₄, SO₃) on a une disulfonation, le premier groupe fixé oriente la fixation du 2^{ème}.

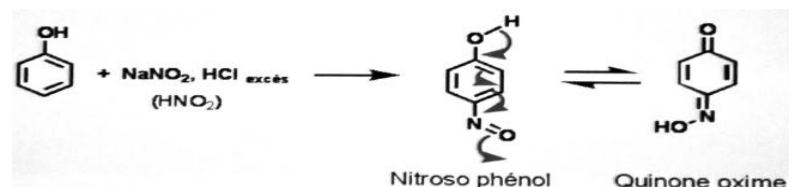


A chaud avec l'oléum on a une trisulfonation.

- Substitutions électrophiles SE propres aux noyaux activés

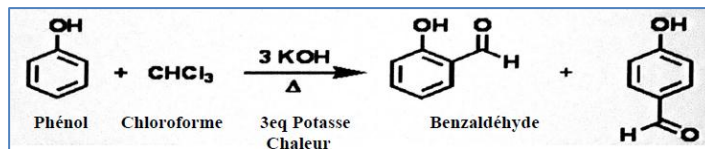
Nitrosation

On forme HNO₂ à partir de HCl + NaNO₂. HNO₂ réagit sur le phénol et forme le nitrosophénol qui se stabilise en quinone oxime par mésomérie.

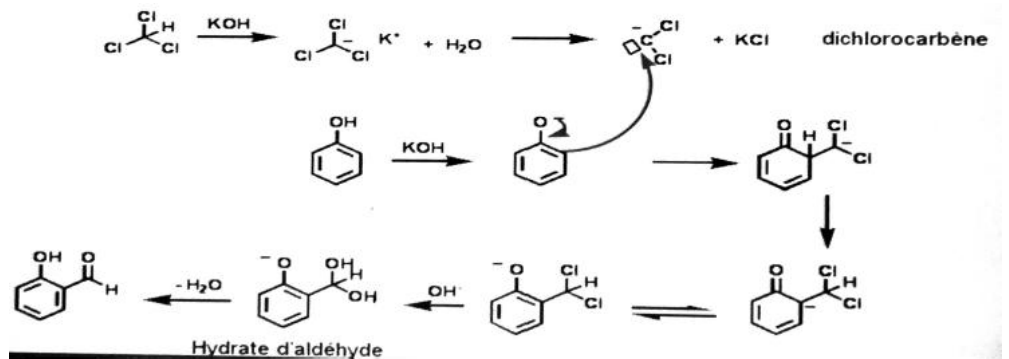


Formylation des phénates = réaction de REIMER-TIEMANN

Mécanisme :



on a une déprotonation formant un carbanion avec perte d'un chlorure formant le DICHLOROCARBENE

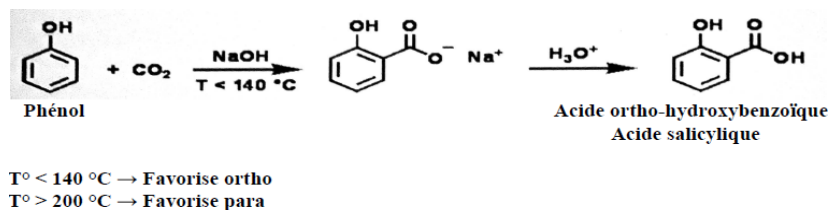


(charge négative + lacune). Le 2^{ème} KOH déprotonne le phénol

formant le phénate, le réarrangement des doublets permet de combler la lacune électronique du C, on forme un carbanion. Un H⁺ se fixe sur le carbanion, on reforme le phénate. Le 3^{ème} KOH attaque le Cl et permet une SN, puis sur l'autre Cl. On forme le benzaldéhyde orthohydroxylé et parahydroxylé.

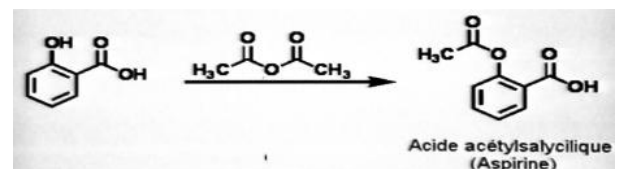
Réaction de carboxylation = réaction de KOLBE-SCHMITT

On forme le phénate, dont le réarrangement des doublets va permettre d'attaquer CO₂, on va former un benzocarboxylate puis l'hydrolyse acide permet de protoner la fonction alcool du carboxylate formant ici l'acide salicylique.



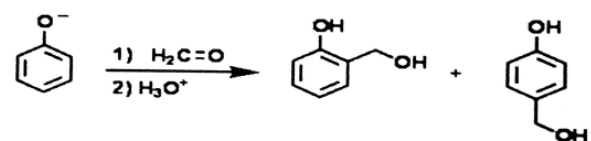
T < 140°C → ORTHO T > 200°C → PARA

« Acétylation » pour former l'aspirine, en fait c'est une transestérification OH + ester, on fixe la moitié liée au COOR sur l'alcool.

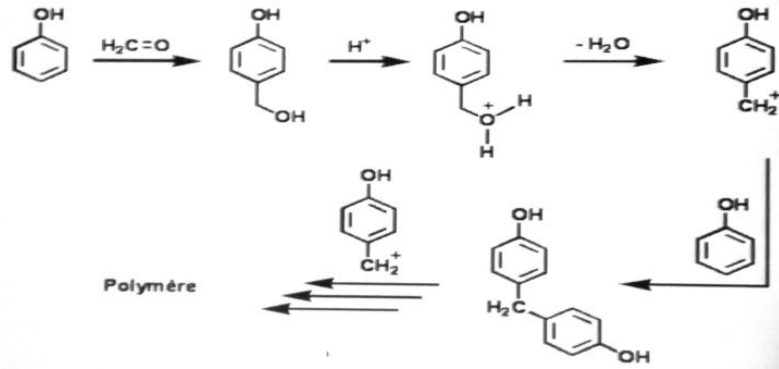


Condensation avec le formaldéhyde

Milieu basique : Le doublet du phénate par délocalisation sur le cycle (ortho/para) attaque le carbone δ⁺ du carbonyle, puis l'hydrolyse acide permet de reformer l'alcool primaire.

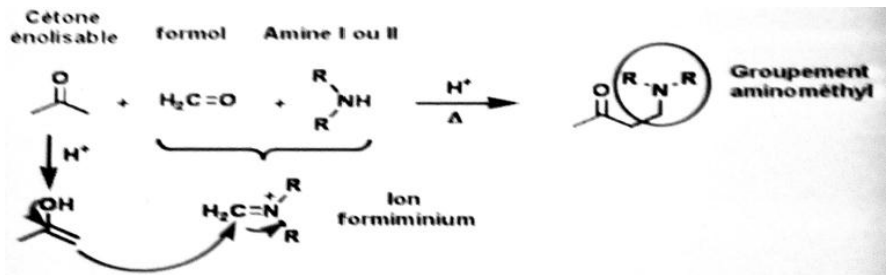


Milieu acide : le phénol entraîne une hydroxyméthylation en para, on a une protonation du OH (car milieu acide H⁺), on libère H₂O aboutissant à la formation d'un **carbocation CH₂⁺** le carbocation s'attache au phénol par **SN en para**. On peut renouveler la réaction pour former un polymère, tant qu'on forme le carbocation donc **tant qu'on a un milieu acide**.

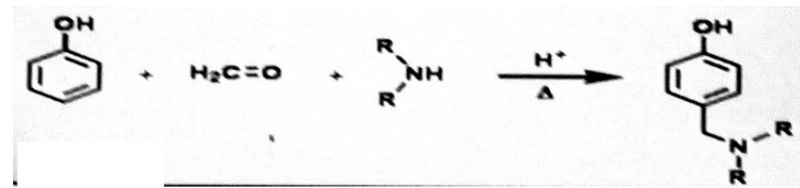


Réaction d'aminométhylation de MANNICH

Mésomérie = mouvement de doublet d'électron. Tautomérie = mouvement d'électron et d'atome d'hydrogène. La cétone peut devenir énole par tautomérie. **Le benzophénone n'est pas énolysable car il n'y a pas de protons sur le C2.**

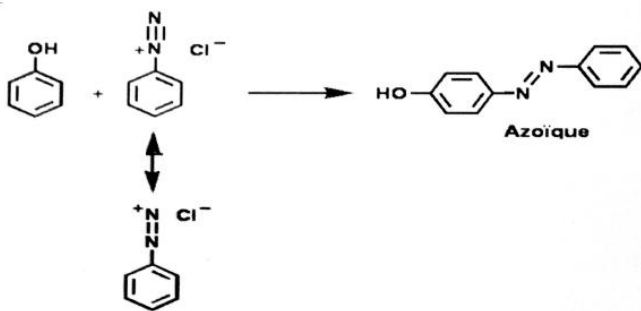


Dans la réaction de Mannich, le formol réagit avec l'amine pour former l'ion forminium. Puis la tautomérie permet au doublet de la cétone d'attaquer le C δ⁺ du forminium.



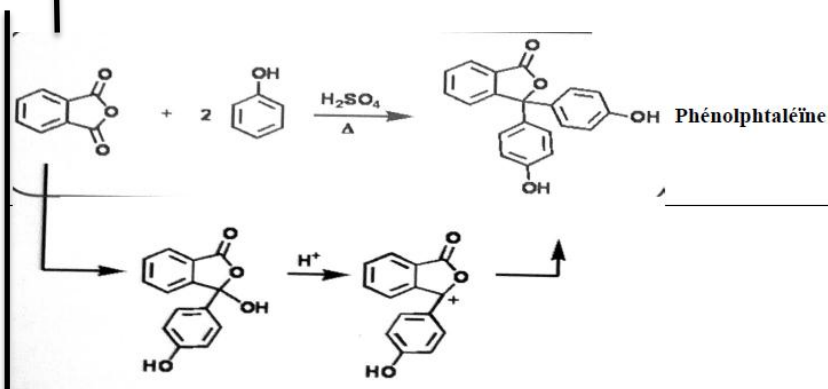
Phénol + Formol + Amine I ou II + Milieu Acide et chauffage → aminométhylphénol

Réaction de « copulation » des diazoïques



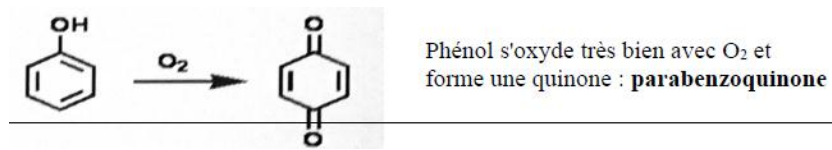
SE avec la forme limite du sel de diazonium

Condensation avec l'anhydride phtalique

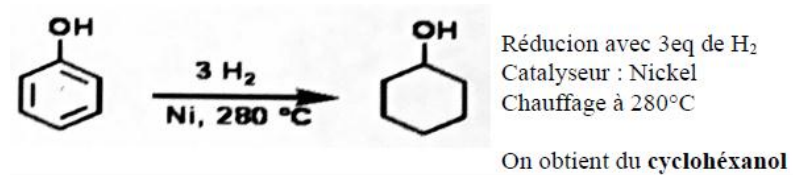


Un doublet d'un phénol attaque le carbonyle de l'anhydride phtalique, on forme l'alcool, puis on a une protonation de l'acide donc libération d'H₂O. On a donc un carbocation qui va se fixer au 2^{ème} phénol pour former la **phénolphtaléine** le phénol se fixe en para à cause de l'encombrement stérique.

- Réactions d'oxydation



- Réactions de réduction



Cette réaction ne marche pas sur le benzène pour obtenir le cyclohexane, il faut une haute pression supplémentaire. Ici l'alcool rend le cycle plus réactif.