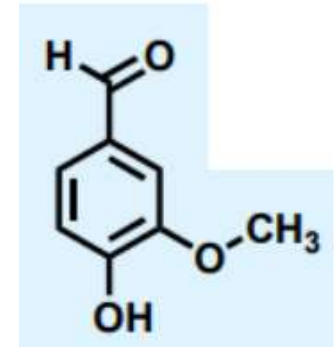
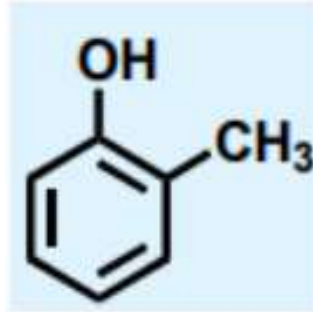
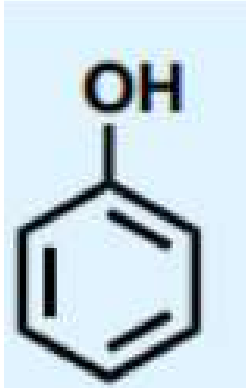


# Les phénols



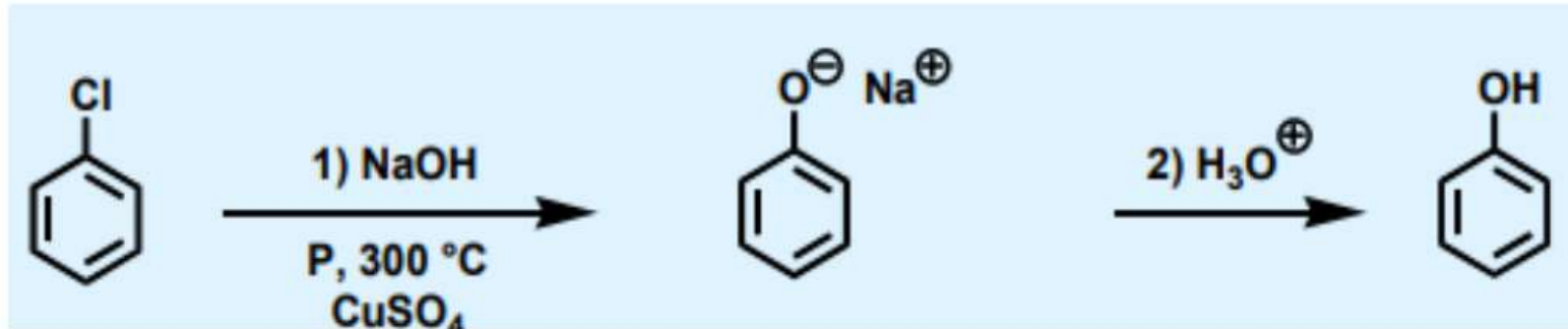
---

DÉFINITION : TOUT DÉRIVÉ DU BENZÈNE SUBSTITUÉ PAR  
UNE FONCTION ALCOOL

# I. Préparation

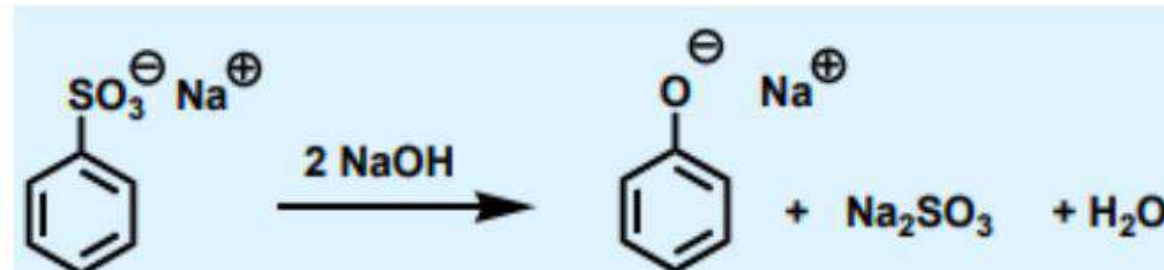
A) Hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles = saponification

---



# I. Préparation

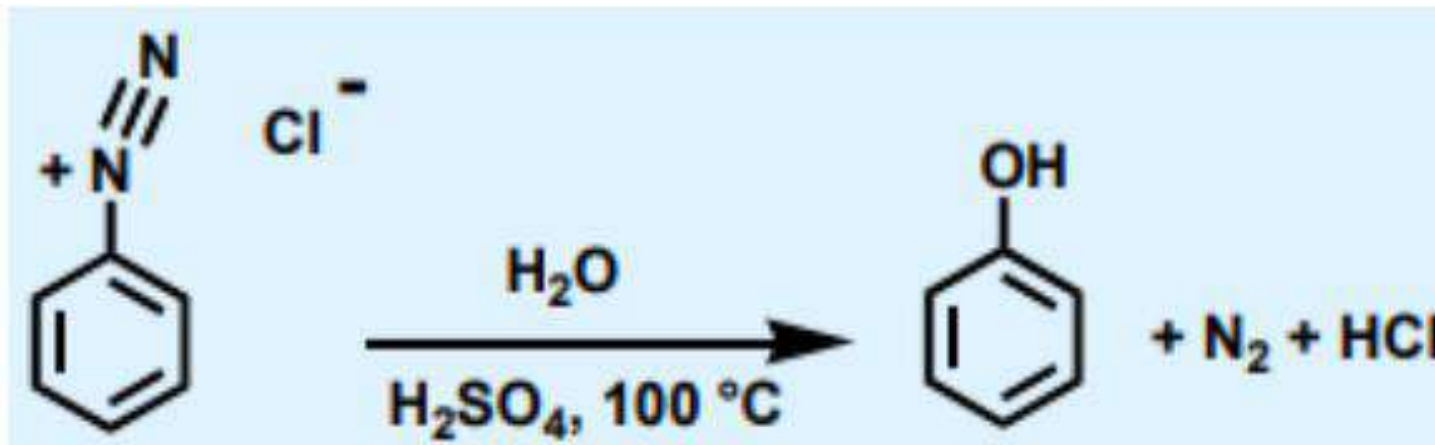
## B) Fusion alcaline des acides arylsulfonique



# I. Préparation

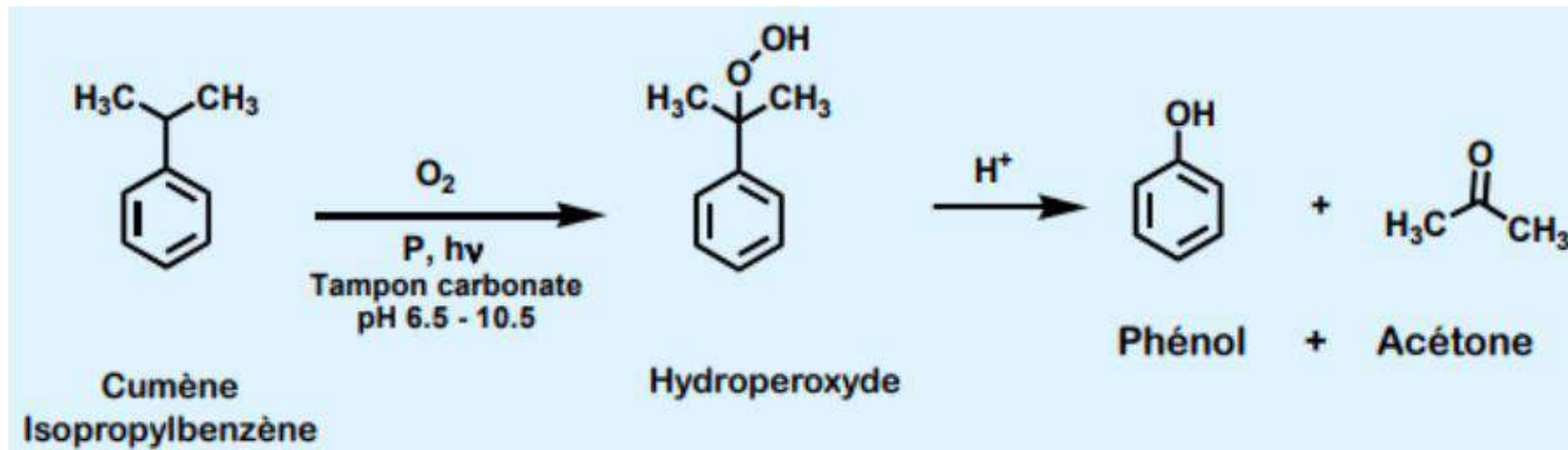
## C) Décomposition des diazoïques

---



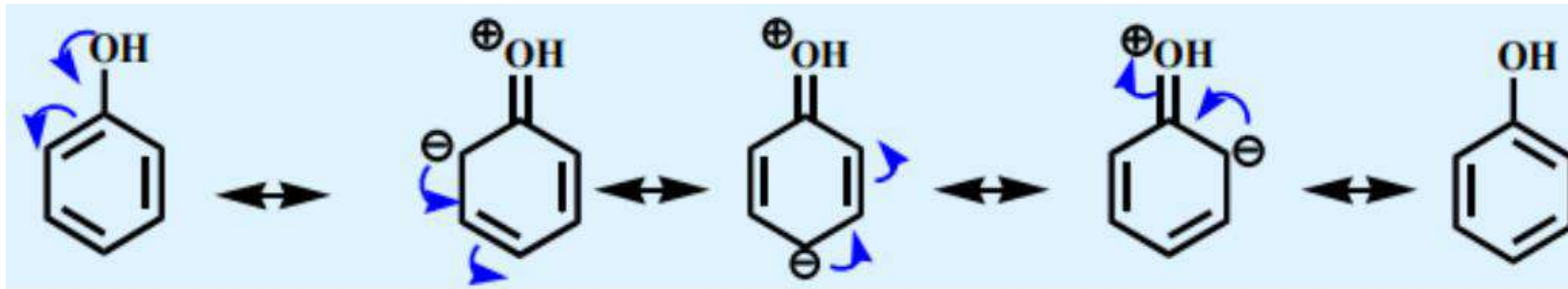
# I. Préparation

## D) Synthèse industrielle à partir de Cumène



## II. Réactivité

### A) Structure électronique

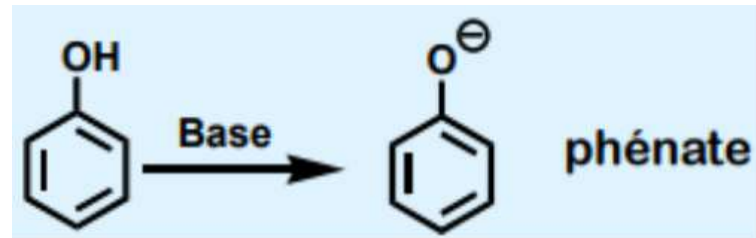


M+ : mésomère donneur  
I- : inductif attracteur

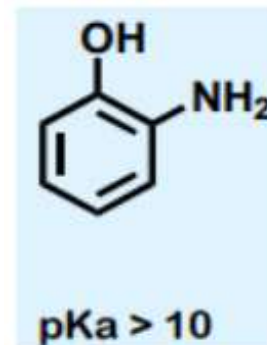
- Le OH active le benzène
- SE en ortho/para selon les règles de Holleman
- Le phénol est + réactif que le benzène
- Pas besoin d'acide de Lewis pour les SE

## II. Réactivité

### B) Propriétés acido-basiques



- $pK_a=10$ , le phénol est plus déprotoné que les alcools classiques
- Les phénols sont plus acides que les alcools classiques
- Plus la charge négative peut se délocaliser dans la structure, plus cette charge négative est stabilisée et plus cette forme est favorable.



## II. Réactivité

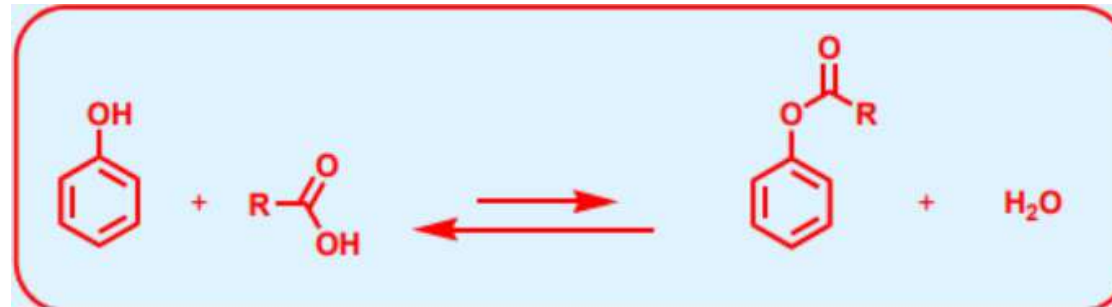
### C) Propriétés chimiques

---

- Les bases déprotonent facilement les alcools pour donner des alcoolates
- SE faciles car cycle riche en électrons
- L'hydrogène de l'aromatique sera substitué par un autre électrophile → SEAr
- Ces substitutions seront plus faciles et elles se feront en ortho ou en para.
  - Des propriétés dues à la **mobilité de l'atome d'hydrogène**
  - Propriétés dues au **groupement hydroxyle phénolique**
  - Propriétés dues au **noyau aromatique** : SE commune à tous les aromatiques + **SE propres aux noyaux activés**
  - Réaction d'**oxydation**
  - Réaction de **réduction**

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

#### A) esterification

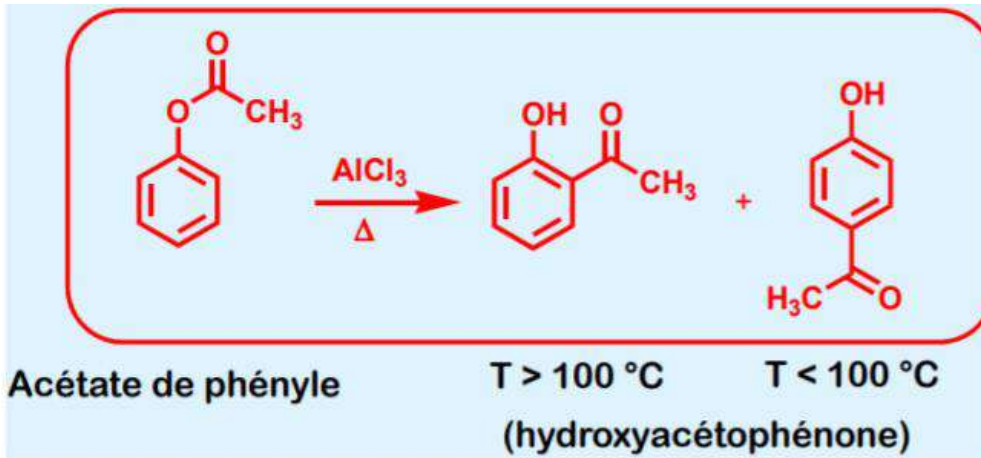


Addition-elimination  
Milieu acide ou basique  
La réaction inverse est la saponification



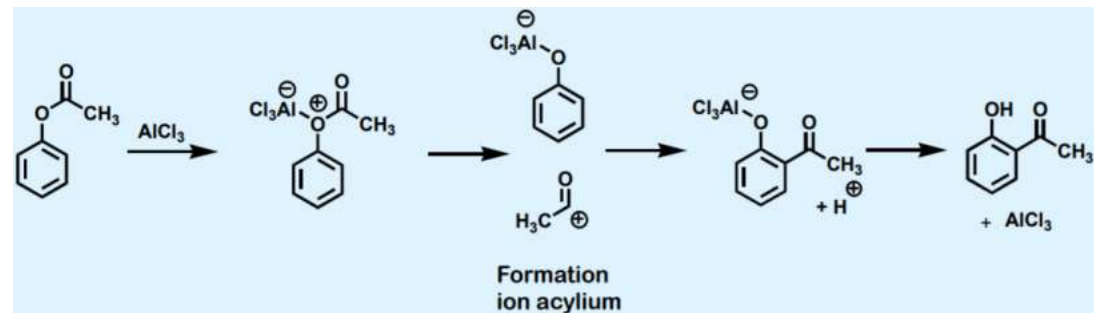
Phénate beaucoup +  
nucléophile  
Irreversible

# Application : transposition de fries



- Si  $T > 100^\circ\text{C}$ , on favorisera la substitution en ortho  $\rightarrow$  produit thermodynamique
- Si  $T < 100^\circ\text{C}$ , on favorisera la substitution en para  $\rightarrow$  produit cinétique

Mécanisme :



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

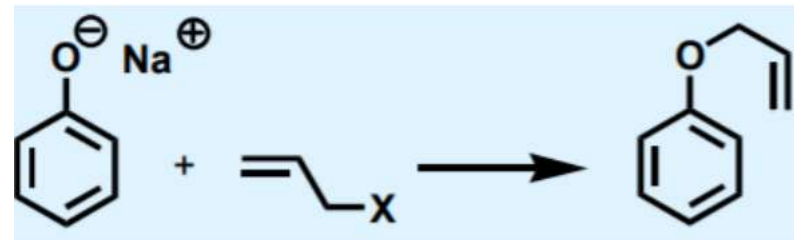
## A) éthérification



Par déshydratation



Substitution nucléophile : réaction de Williamson  
Application : **réarrangement de Claisen**

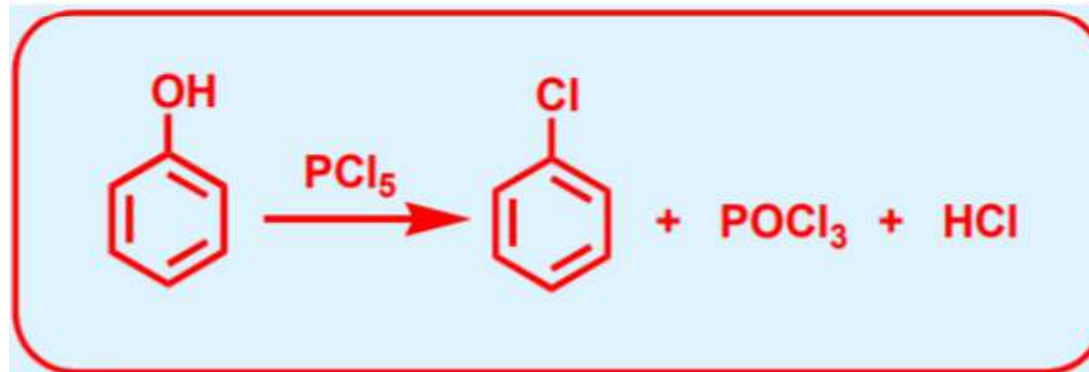


# IV. Propriétés dues au groupement hydroxyle phénolique

## A) halogénéation

Groupement hydroxyle =  
mauvais groupement partant

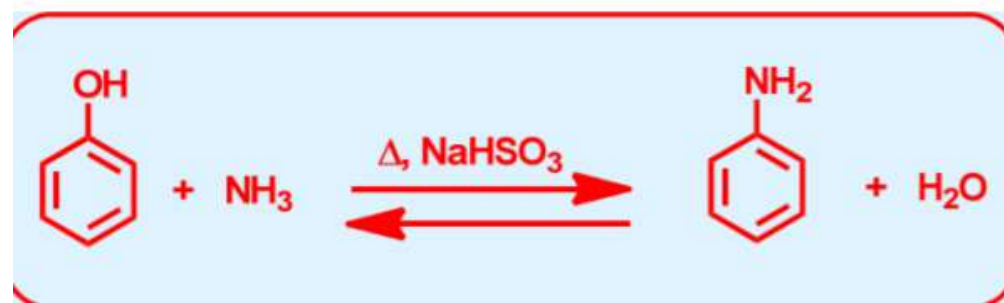
Ces agents permettent la chloration mais  
permettent aussi d'activer le groupement que l'on  
doit faire partir : On ne peut pas utiliser le  $\text{Cl}_2$  car  
le Cl - n'est pas assez nucléophile dans le dichlore



# IV. Propriétés dues au groupement hydroxyle phénolique

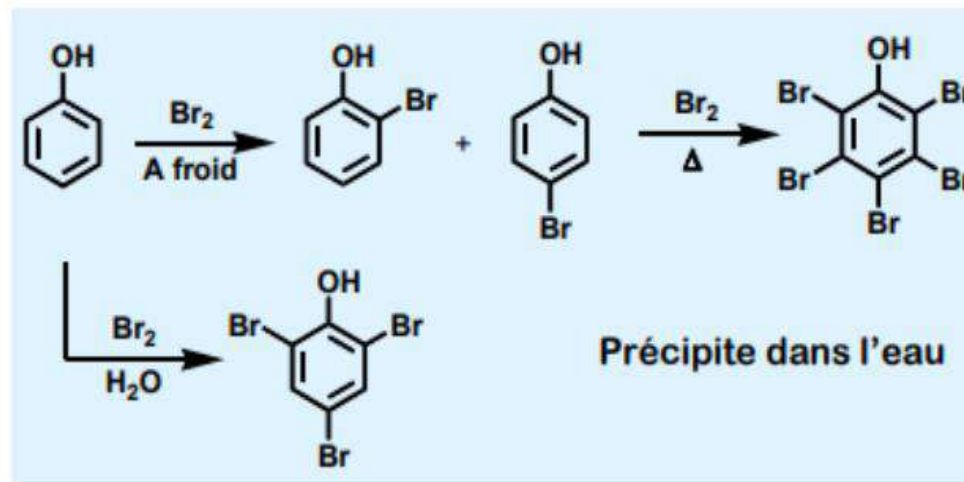
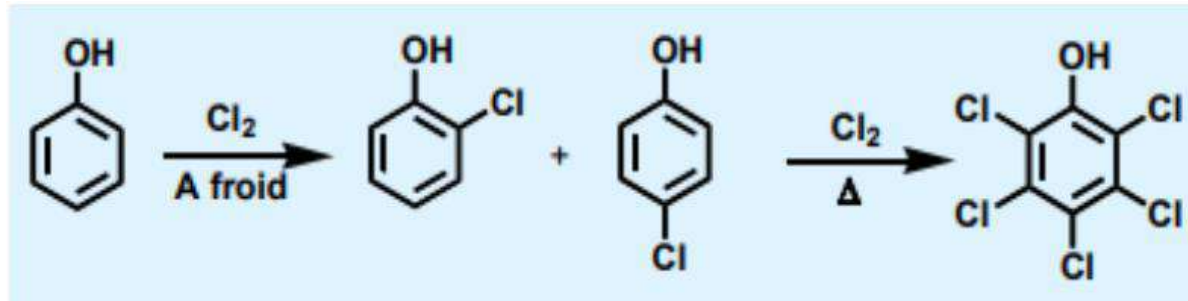
## B) Amination de Bucherer

---



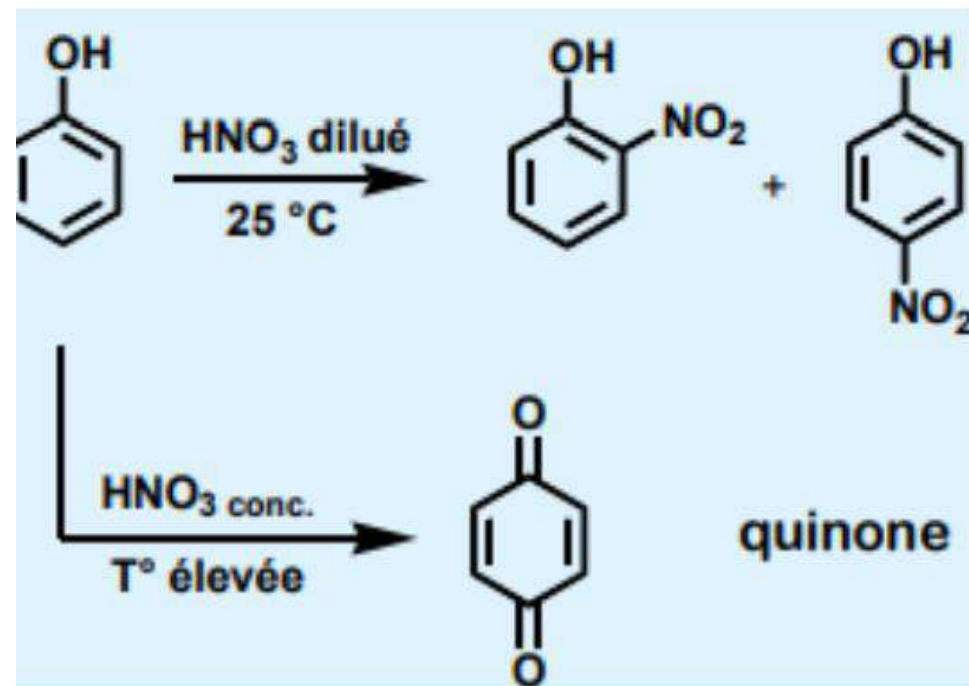
# V. propriétés dues au noyau aromatique : SE communes

## A) halogénéation



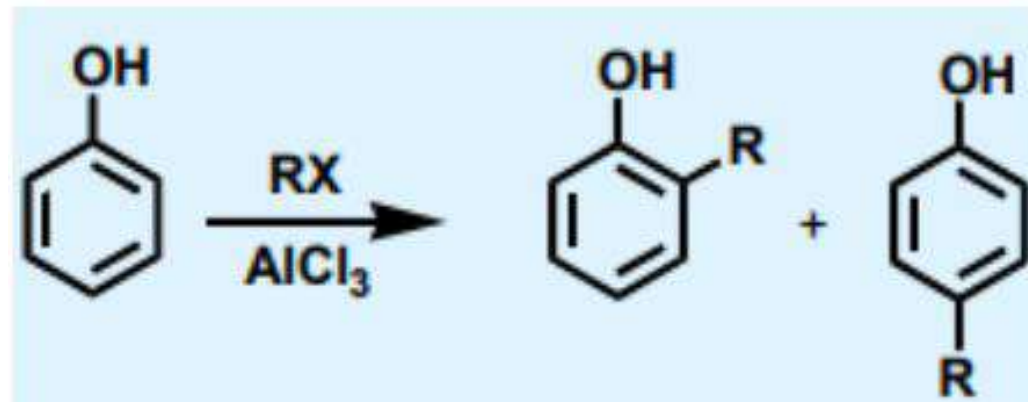
# V. propriétés dues au noyau aromatique : SE communes

## B) Nitration



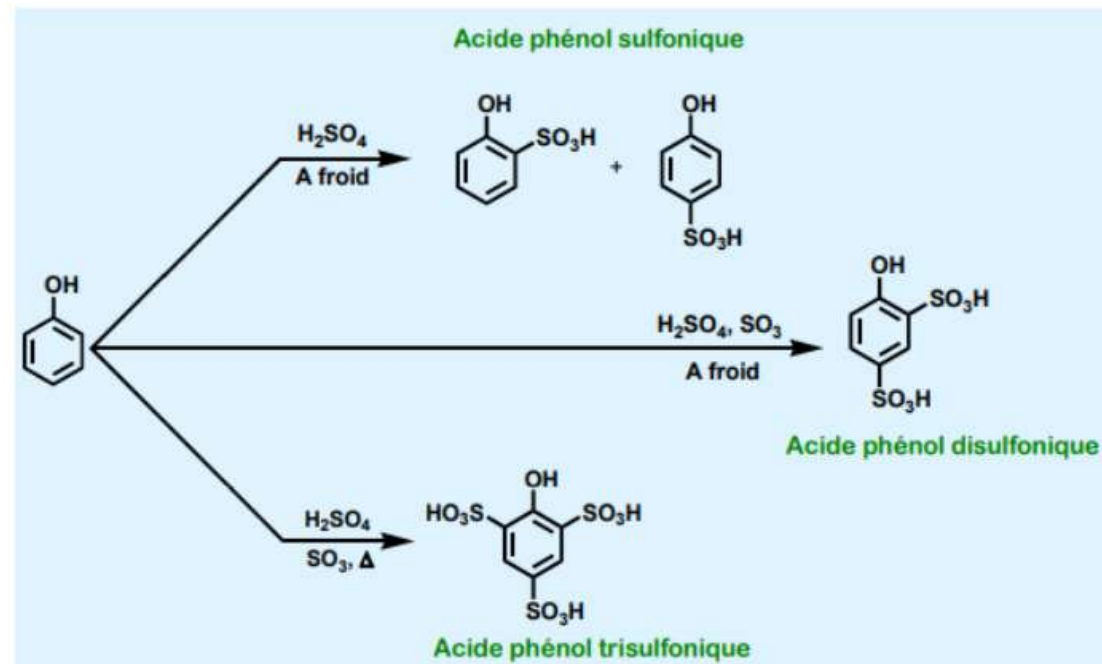
V. propriétés dues au noyau aromatique : SE communes  
C) alkylation de Friedel et Crafts

---



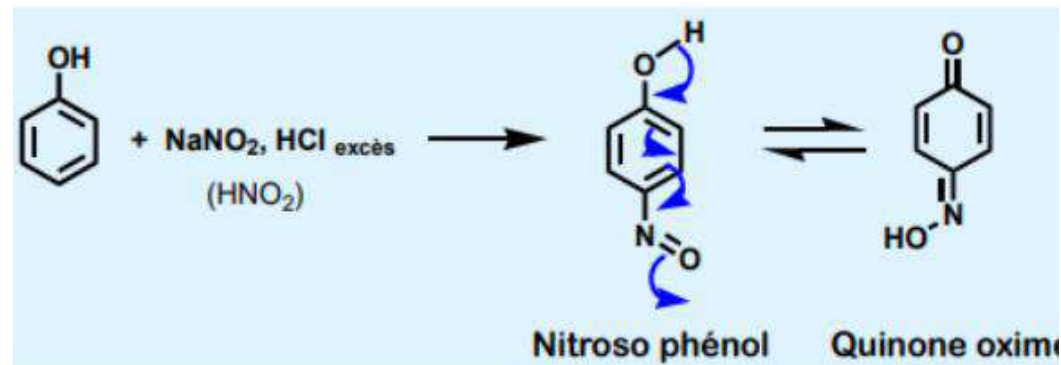
# V. propriétés dues au noyau aromatique : SE communes

## D) Sulfonation



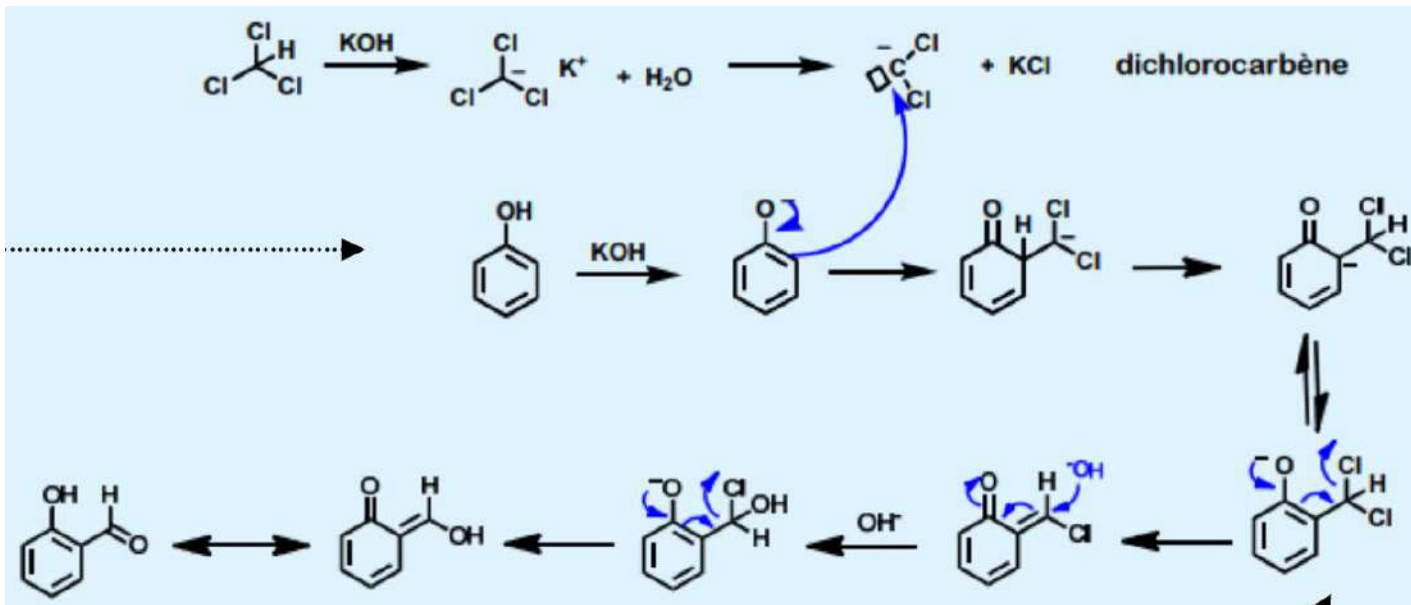
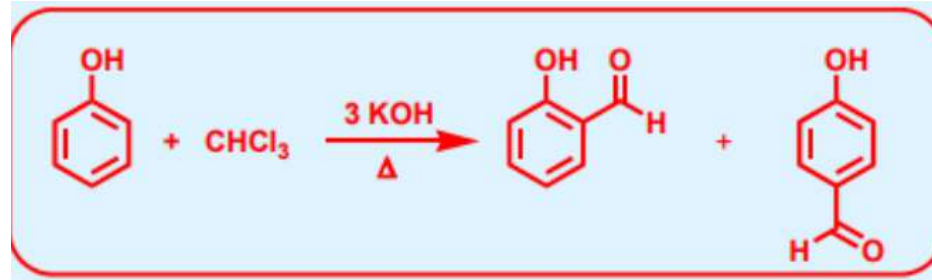
# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## A) Nitrosation



# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## B) Reimer-Tiemann : formylation des phénates

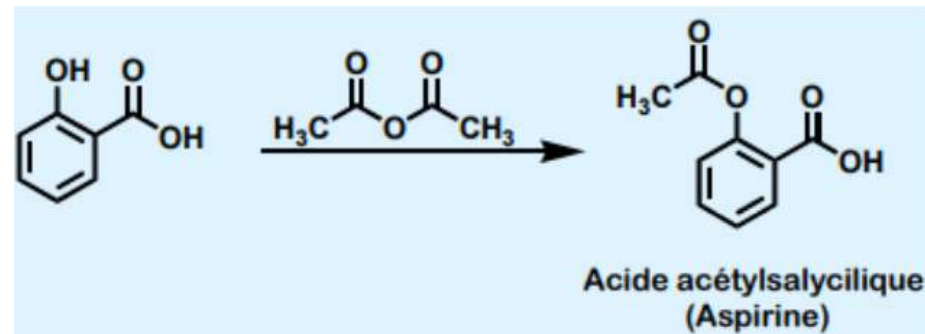


Formation du **dichlorocarbène** = espèce électrophile

Cette réaction ne marche pas avec le benzène parce que le dichlorocarbène n'est pas un électrophile assez fort pour que le benzène puisse venir s'y additionner. Il faut absolument un cycle activé pour qu'il y ai addition sur ce carbène électrophile.

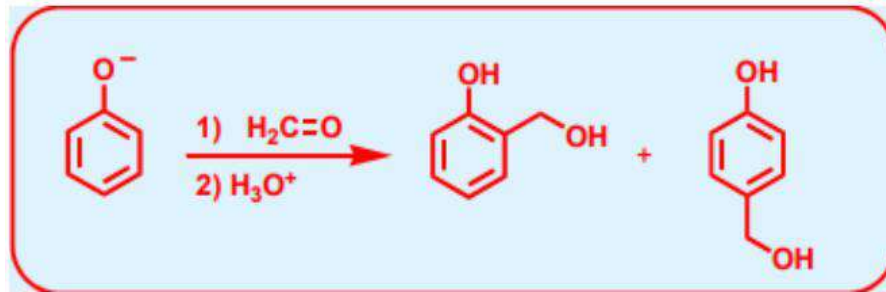
# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## C) Kolbe-schmitt : réaction de carboxylation

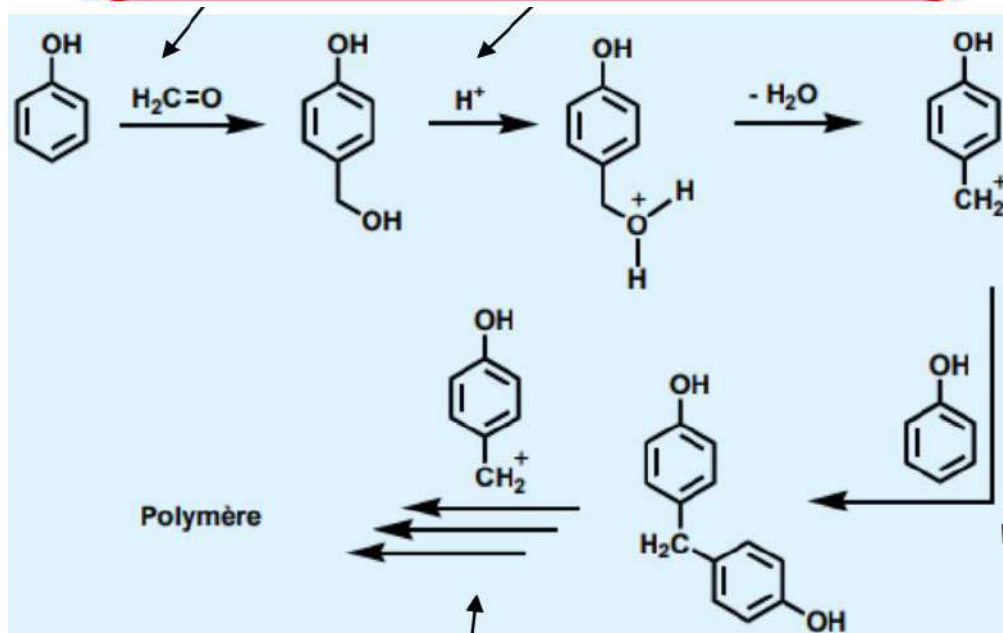


# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## D) Condensation avec le formaldéhyde



En milieu basique

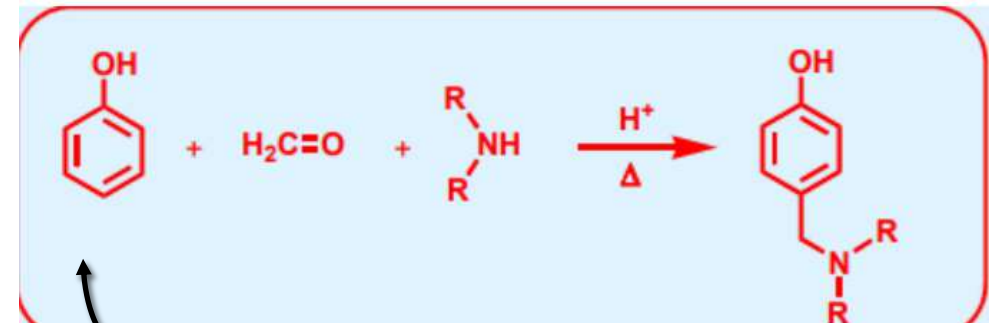
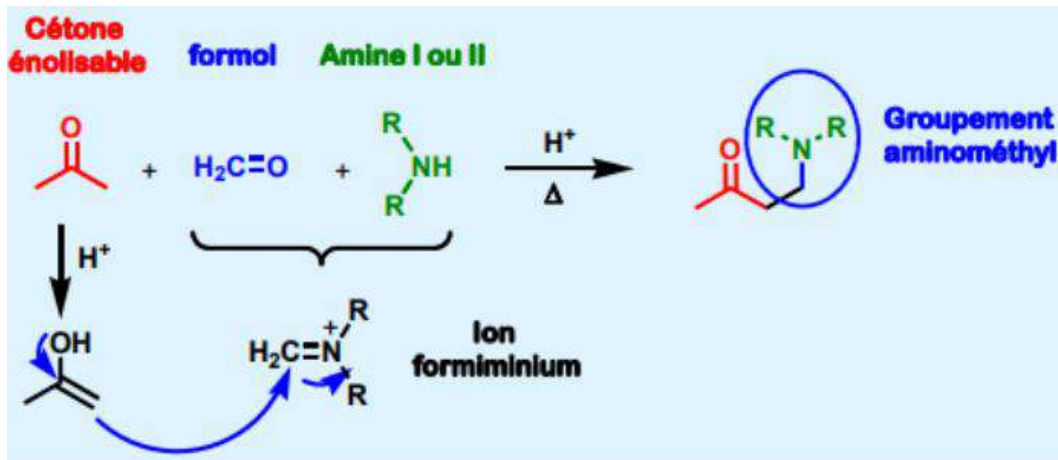


En milieu acide : polymérisation

# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## E) Aminométhylation de Mannich

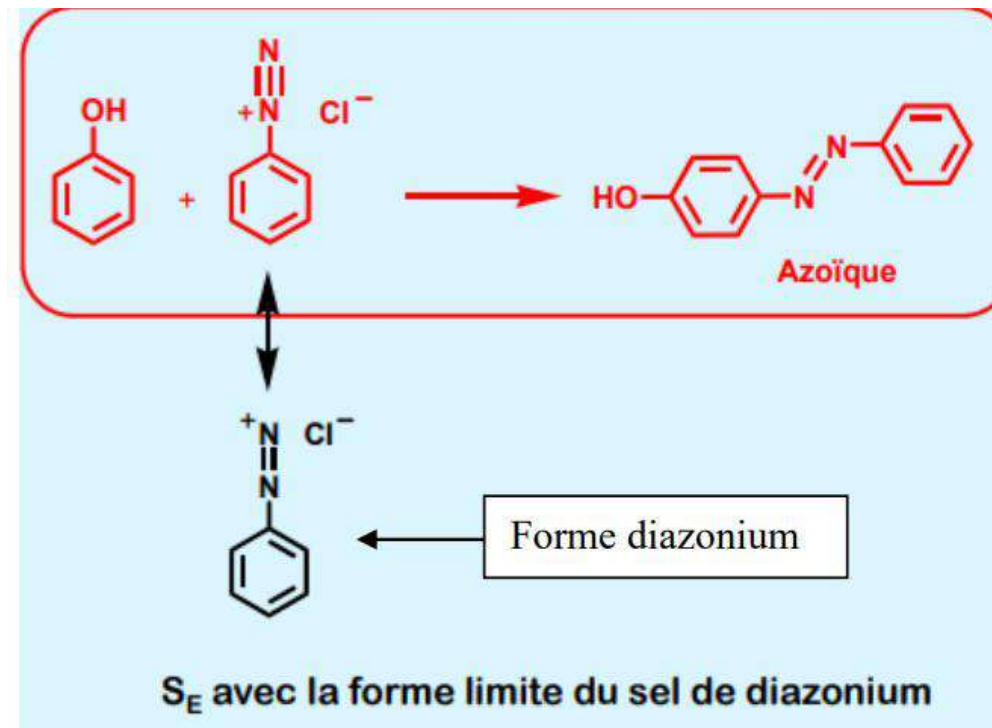
Cette réaction est une réaction de condensation de formaldéhyde et de phénol (cétone énolisable) + une amine. On introduit à la fin un groupement **aminométhyl**.



Pour le phénol qui est déjà sous une forme énol, on va avoir formation de l'iminium.

# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## F) Copulation avec les diazoïques

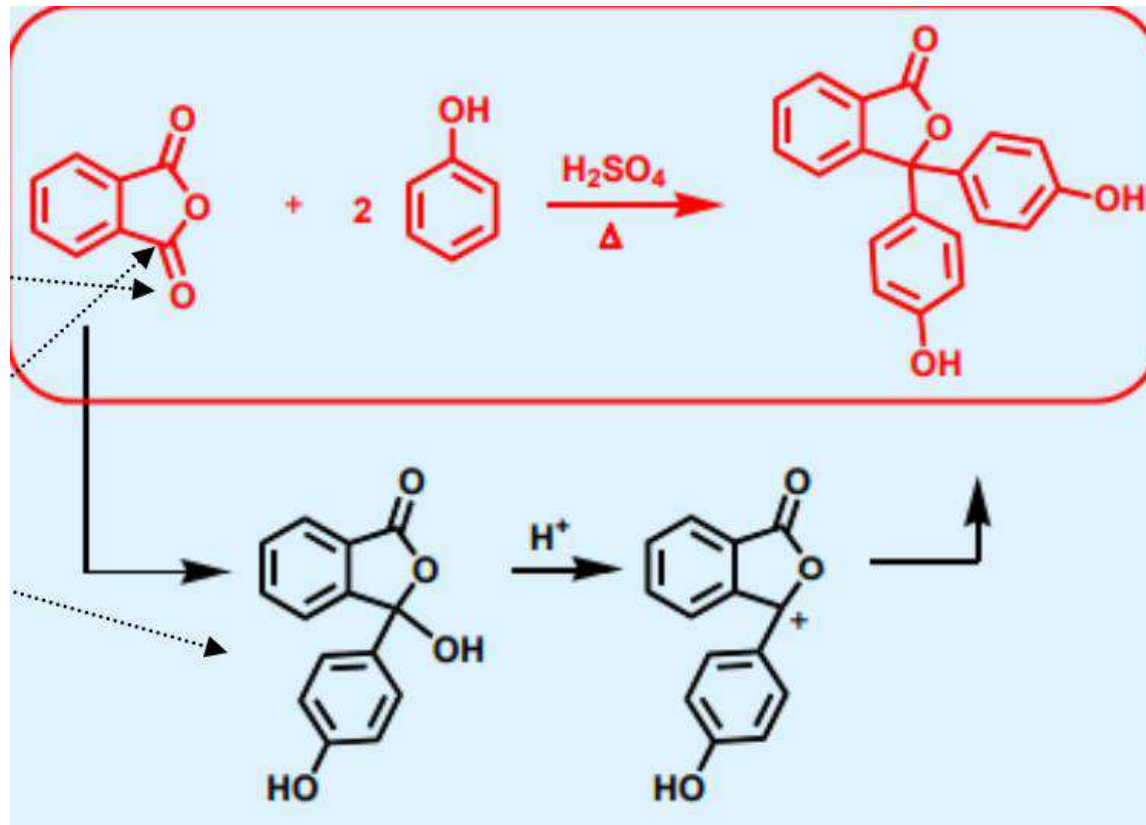


Uniquement en Para

Azoïque = colorant

# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

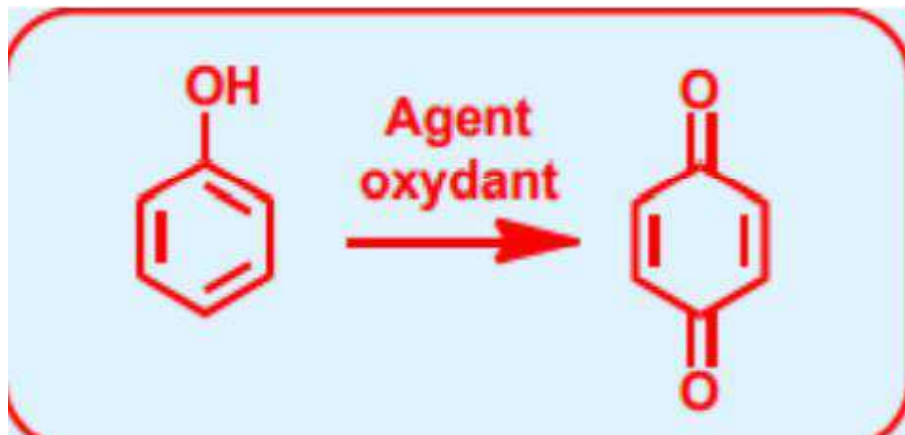
## G) Condensation avec l'anhydride phtalique



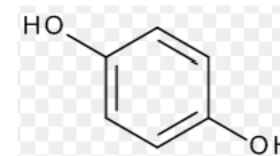
- Se fait en milieu acide pour protéger l'oxygène
- Se fait via une SE

# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## H) Oxydation

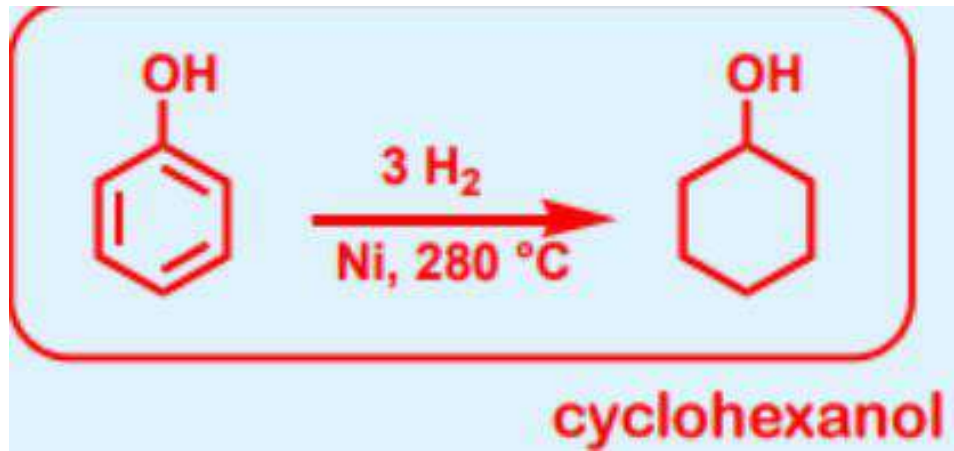


- Pour obtenir la quinone, on utilise des agents oxydants forts :  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$
- On peut parfois passer par l'intermédiaire d'un dialcool



# VI. propriétés dues au noyau aromatique : SE propres au noyau activé

## I) Réduction

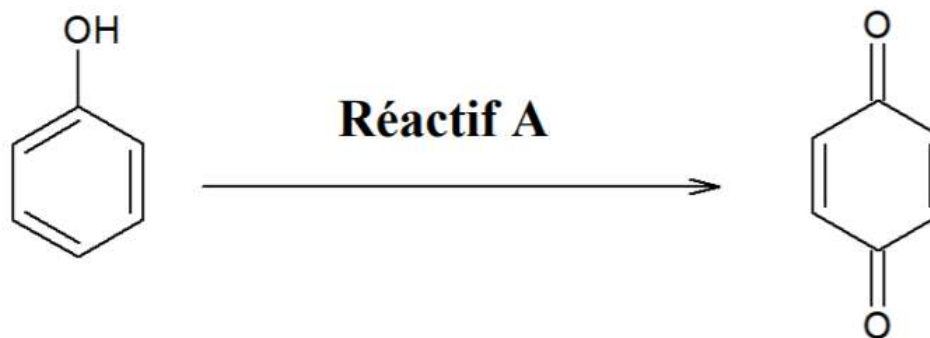


➤ Réduction par hydrogénation

# QCM TIIIIIME

---

**QCM 5** : Le réactif A peut être ; Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A) mCPBA ;
- B)  $\text{KMnO}_4$  ;
- C)  $\text{CrO}_3$  ;
- D)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ;
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.

---

A : Faux : ça fait une époxydation

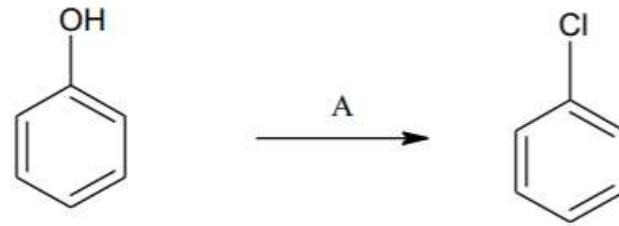
B : Vrai

C : Vrai

D : vrai

---

**QCM 1 : Cette réaction peut avoir pour réactif**



- A)  $\text{PCl}_5$
- B)  $\text{SOCl}_2$
- C)  $\text{POCl}_3$
- D)  $\text{CuCl}/\text{HCl}$
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses

---

A : Vrai

B : Vrai

C : Vrai

D : Faux

---

**QCM 5 : A propos des phénols, donnez la (ou les) proposition(s) exacte(s) :**

- A) La réaction de Reimer – Tiemann est une réaction de carboxylation
- B) La réaction de Reimer – Tiemann passe par l'intermédiaire dichlorocarbène
- C) La réaction de Kolbe – Schmitt est une réaction carboxylation
- D) La réaction de Kolbe – Schmitt permet d'obtenir un aldéhyde
- E) Les propositions A, B, C et D sont fausses.

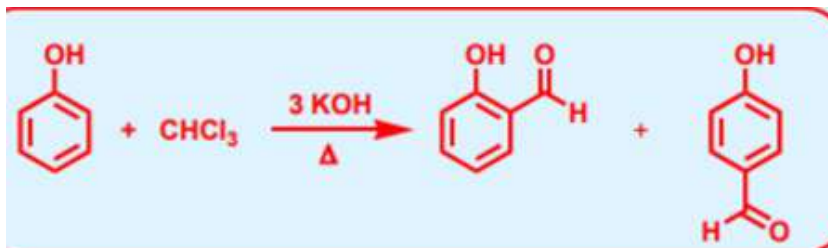
A : Faux = formylation

B : Vrai

C: Vrai

D : Faux = un acide salicylique, précurseur de l'aspirine

### Reimer Tiemann



### Kolbe Schmitt

