

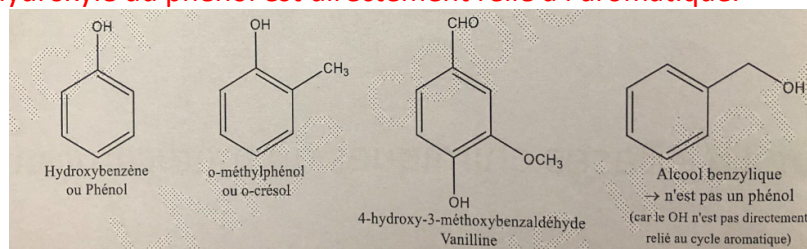


Les phénols

I. Définitions

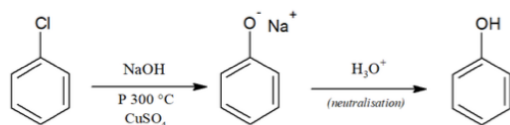
Un phénol est un dérivé du benzène substitué par un fonction **hydroxyle OH**.

L'hydroxyle du phénol est directement relié à l'aromatique.++



II. Préparations

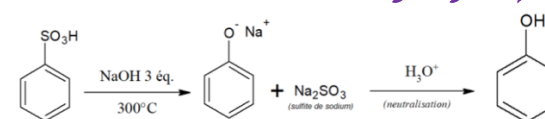
♥ Hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles



➔ Lors de la première étape il y a une **substitution nucléophile du Cl par OH-** issu de NaOH.

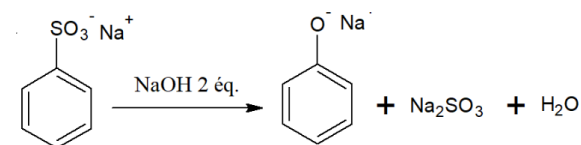
Cette substitution n'étant pas facile à faire, il faut forcer les conditions par le H3O+.

♥ Fusion alcaline des acides arylsulfoniques

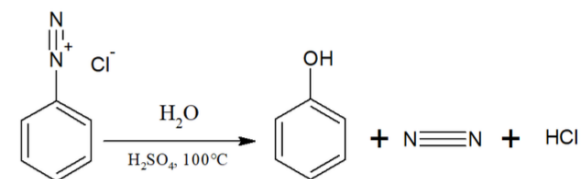


➔ Ici on a des groupements sulfone qui ne sont pas très activant non plus.

Il va falloir chauffer. On obtient un phénate, et on obtient le phénol grâce à une neutralisation par un acide H3O+



♥ Décomposition des diazoïques

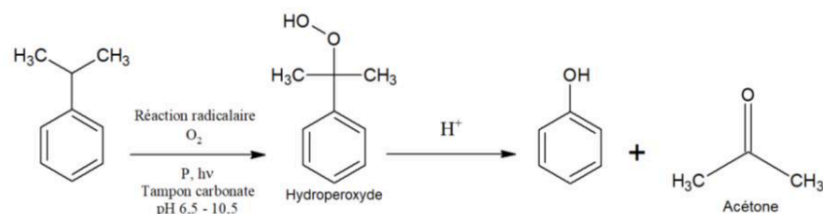


On a une hydrolyse : présence d'eau. Le diazoïque (diazonium va se transformer en phénol).

Les diazoniums ne sont pas très stable.



♥ Synthèse industrielle à partir du Cumène

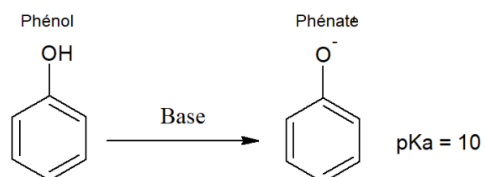


→ Un alcane étant presque inerte, il nécessite la photoactivation $h\nu$ et de la pression afin que la réaction ait lieu.

Cette synthèse est intéressante pour les industries car on forme 2 produits à partir de 1.

III. Réactivité

- ∞ Groupement hydroxyle : M+ et I-
- ∞ Aromatique activé, riche en électrons : Activation de la SE.
- ∞ SE en ortho/para



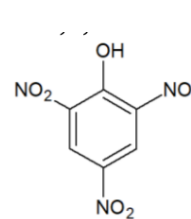
Le phénol ($pK_a=10$) : **plus acide que les alcools aliphatiques**

L'acidité du phénol dépend de la substitution dépend de la substitution sur le cycle aromatique :

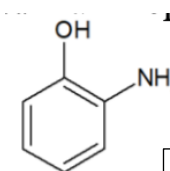
*La présence de groupement attracteur augmente le caractère acide du phénol

*La présence de groupement donneur diminue le caractère acide du phénol

Plus un composé a de formes mésomères, plus il est stable



2,4,6- trinitrophénol
 $pK_a=0,25$

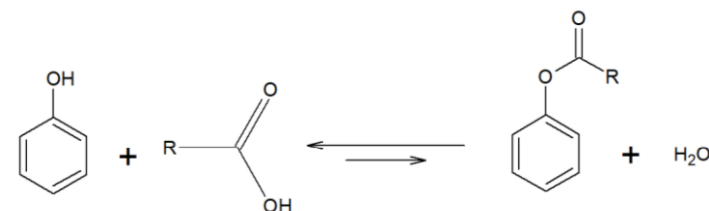


2-aminophénol
 $pK_a > 10$

1. Propriétés chimiques dues à la réactivité de l'atome d'hydrogène

♥ Réaction d'estérification

a. Avec un acide carboxylique





Rendement faible en ester : pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester, on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation.

➔ Alternative : phénate+ chlorure d'acide

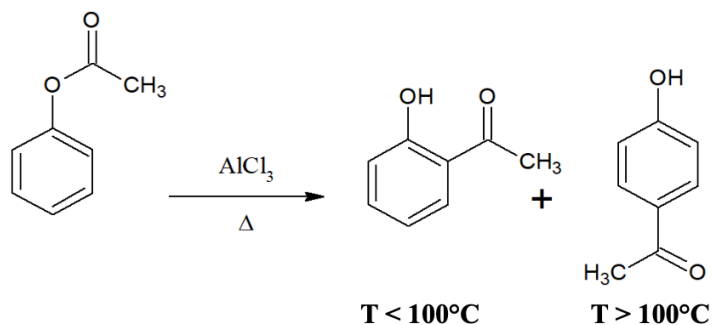
b. Avec un chlorure d'acide



➔ Réaction qui se fait en milieu basique car le phénate est plus nucléophile que le phénol

On a un meilleur rendement que le phénol avec un acide carboxylique car on ne forme pas d'eau capable d'hydrolyser l'ester.

c. Transposition de Fries



♥ Le produit est majoritairement obtenu en fonction de la température à laquelle est faite la réaction :

- si $T > 100^\circ\text{C}$: obtention majoritaire de la ortho-hydroxyacétophénone

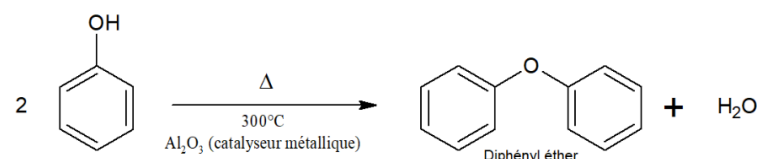
- si $T < 100^\circ\text{C}$: obtention majoritaire de la para-hydroxyacétophénone

♥ La position para est la position cinétique et la position ortho est la position thermodynamique.

♥ SE : l'espèce électrophile est un ion acylium $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'=\text{O}$

♥ Réaction d'éthérification

a. Déshydratation

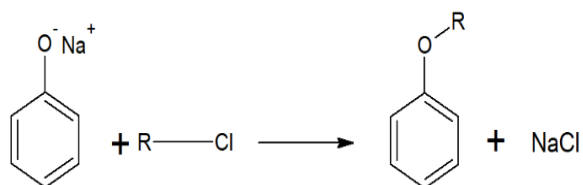


On obtient un éther-oxyde symétrique.



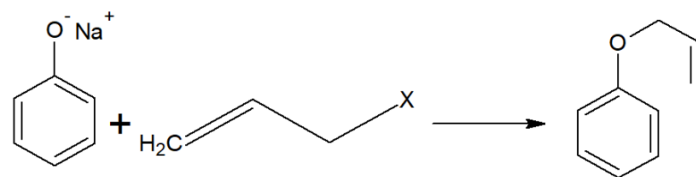
b. Substitution Nucléophile : Réaction de Williamson

➔ Application : réarrangement de **Claisen** :

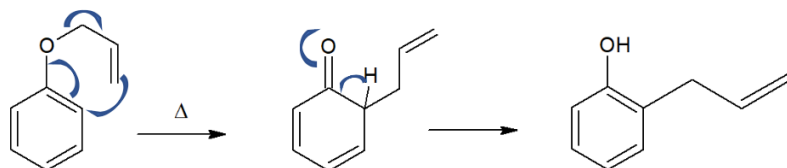


On obtient un éther-oxyde mixte.

*Réaction spécifique des allyl phénols éthers, composés qui se décomposent quand on les chauffe et qui se réarrangent pour former un phénol substitué par une chaîne allylique en position ortho.



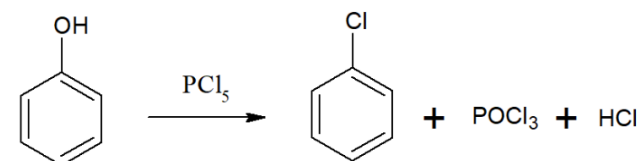
Mécanisme :



C'est une transposition sigmatropique. On obtient un énol aromatique (donc plus stable que la forme cétone).

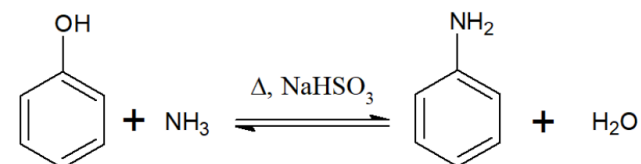
2. Propriétés dues aux groupements hydroxyles phénoliques

♥ *Réaction d'halogénéation*



Pour faire cette réaction, on peut également utiliser comme agent chlorant : SOCL2 ou POCL3.

♥ *Réaction d'Amination : Réaction de Bûcherer*



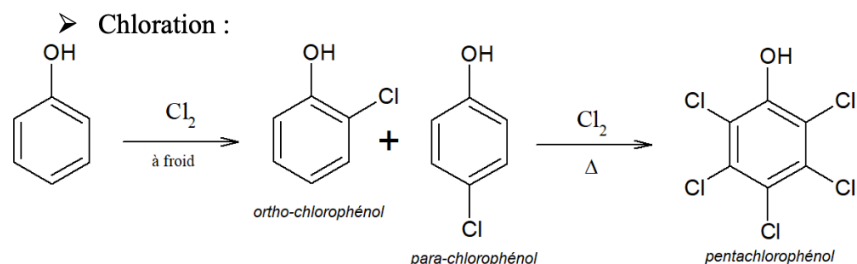
- **NaHSO3** : bisulfite de sodium.
- Pour éviter que la réaction inverse ne se fasse, il faut éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation
- Cette réaction est également possible avec les α et β -naphtols.



3. Propriétés dues au noyau aromatique SE

♥ Réaction d'halogénéation

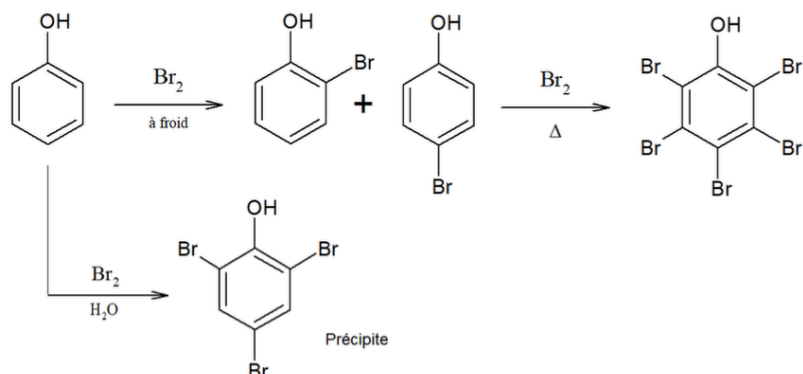
a. Chloration



*Pour obtenir les produits **monosubstitués** en ortho et para, il faut travailler à basse température c'est-à-dire à **froid**.

*Pour obtenir le produit **polysubstitué**, il faut **chauffer**.

b. Bromation

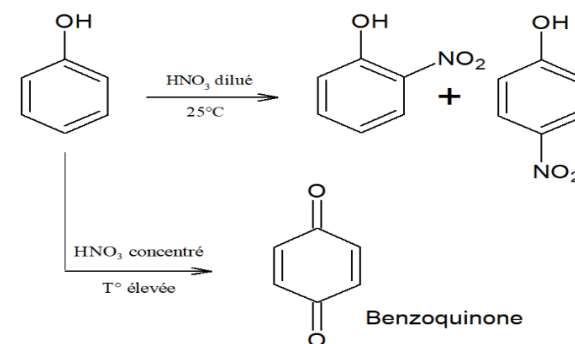


*Si on travaille à **froid**, on s'arrête à la **monosubstitution** ; on obtient les produits monobromés en ortho et para.

*Si on travaille à **chaud** dans un solvant organique, on fait de la **polysubstitution** ; on obtient le produit pentabromé.

*Si on utilise de **l'eau**, on s'arrête à la **trisubstitution** ; on obtient le produit tribromé.

c. Nitration



4

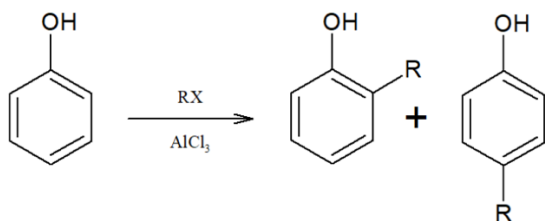
*Avec du **HNO3 dilué** à température ambiante, on s'arrête au stade de la **mononitration** : on obtient les produits monosubstitués en ortho et para avec un rendement faible.

*Avec du **HNO3 concentré** à température élevée : HNO3 ne joue plus le rôle d'agent nitrant mais d'agent oxydant --> on obtient un produit d'oxydation : une **quinone**.

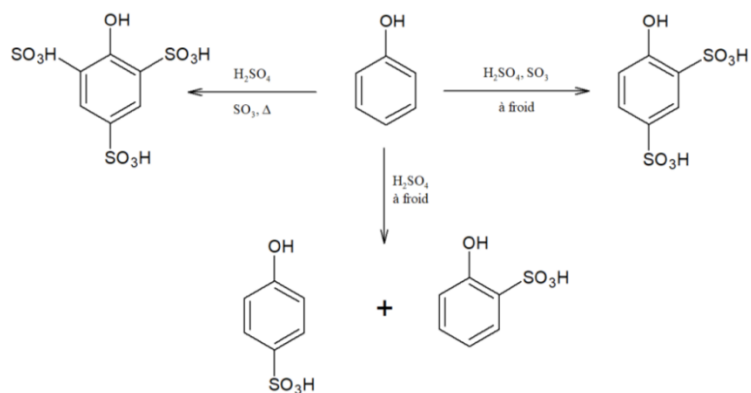


d. Alkylation

→ Réaction de Friedel et Crafts



e. Sulfonation

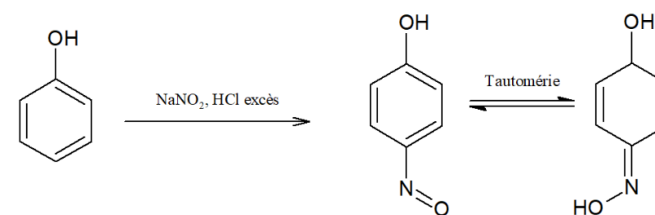


* Avec du **H2SO4 à froid** : on obtient les produits monosubstitués en ortho et para ; ce sont des **acides phénols sulfoniques**.

* Avec du **H2SO4, SO3 à froid** : on obtient le produit disubstitué ; **l'acide phénol disulfonique**.

* Avec du **H2SO4, SO3 à chaud**, on obtient le produit trisubstitué ; **l'acide phénol trisulfonique**.

f. Nitrosation



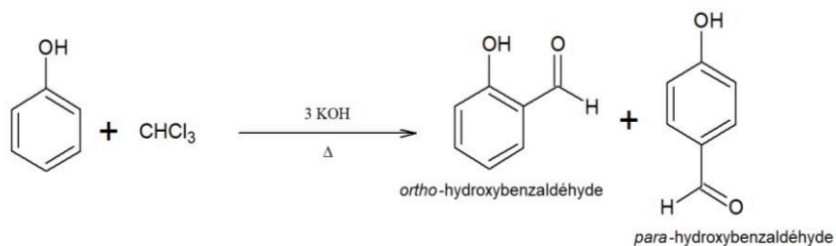
* Le Nitrite de sodium **NaNO2**, en présence de HCL en excès permet de former in situ l'acide nitreux **HNO2**.

--> Celui-ci va former l'ion formonium $N=O$, espèce électrophile, qui va réagir par substitution électrophile avec le phénol.

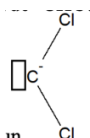


g. Formylation des phénates

➔ Réaction de Reimer et Tiemann++



*Réaction spécifique du noyau activé et qui conduit à la fixation d'un groupement formyl, c'est-à-dire d'une fonction aldéhyde CHO En ortho ou para.

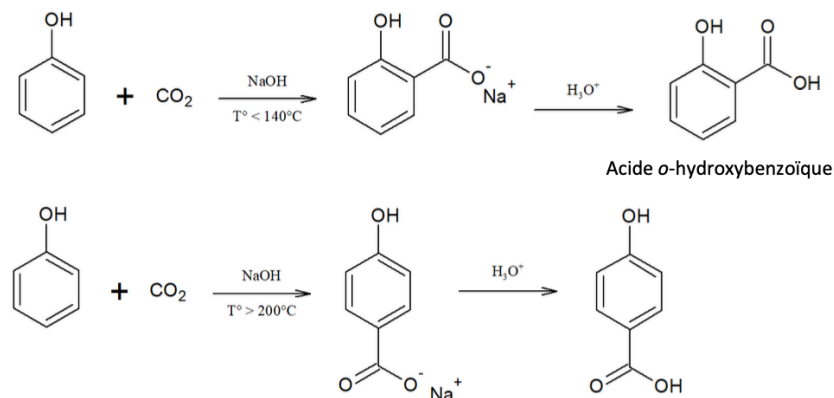


*Passage par un intermédiaire **dichlorocarbène** [C]^- in
Qui est à la fois nucléophile et électrophile.

*Ici il va jouer l'espèce électrophile.

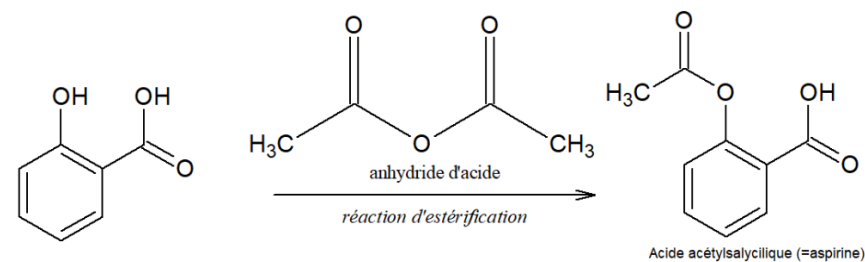
h. Carboxylation

➔ Réaction de Kolbe-Schmitt++



*Réaction spécifique au noyau activé et qui conduit à la fixation d'une fonction acide carboxylique COOH en ortho et para

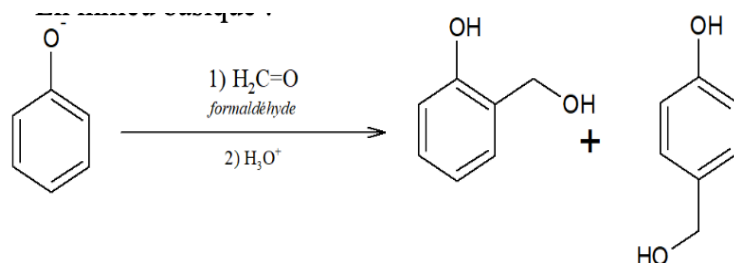
➔ Cette réaction est l'une des méthodes utilisées pour former l'aspirine.



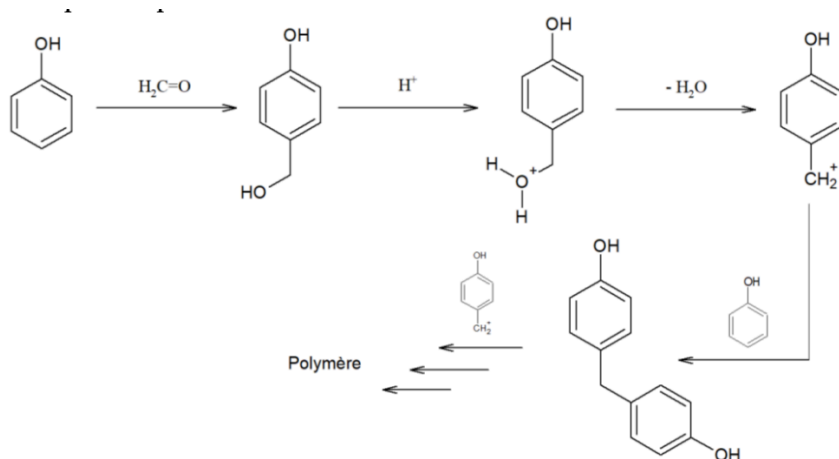


i. Condensation avec le formaldéhyde

- En milieu basique



- En milieu acide

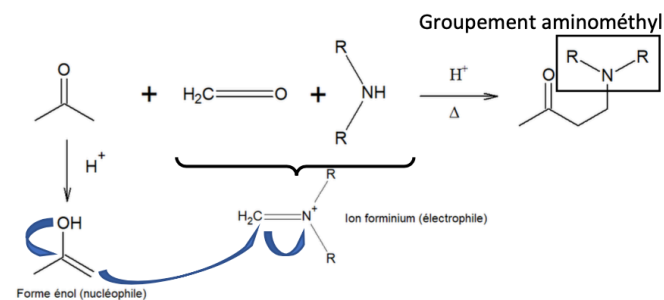


La réaction se poursuit jusqu'à l'obtention d'un polymère.

j. Aminométhylation

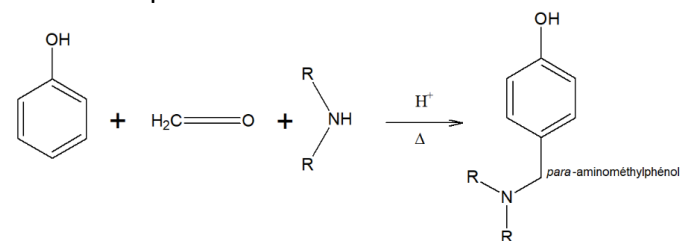
→ De Mannich

- Avec une cétone énolisable



Réaction de condensation qui nécessite obligatoirement une cétone énolisable.

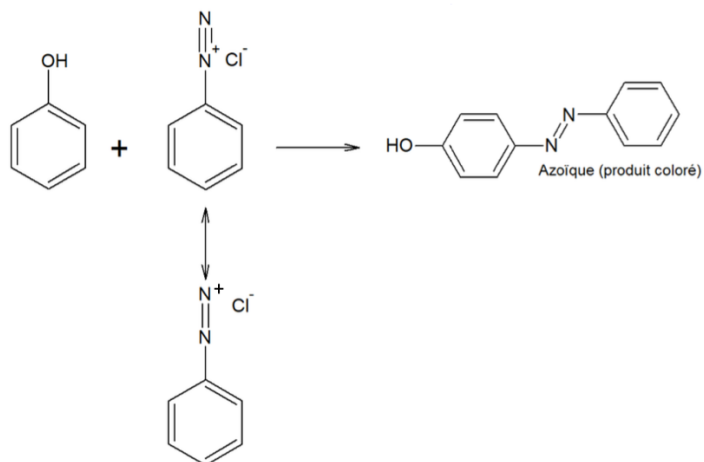
- Avec le phénol



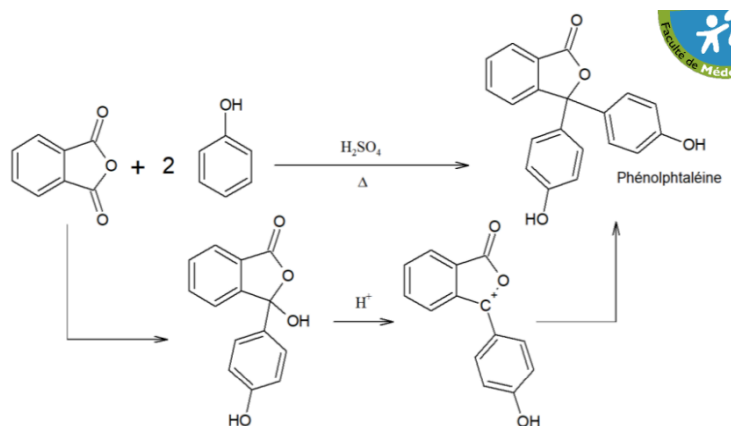
Réaction de SE entre le phénol et l'**ion formiminium**, espèce électrophile. Obtention du dérivé **para uniquement** à cause de l'encombrement.



k. Copulation des diazoïques

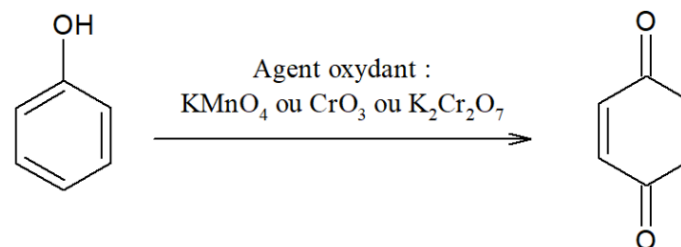


l. Condensation avec l'anhydride phtalique

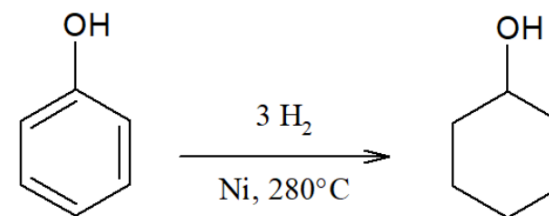


Double SE du phénol sur l'anhydride phtalique

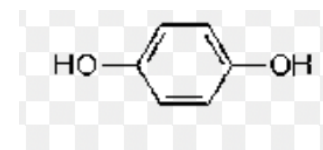
4. Propriétés chimiques : Réaction d'oxydation



5. Propriétés chimiques : Réaction de réduction



En utilisant d'autres type d'oxydants, on peut parfois observer comme intermédiaire le dialcool suivant :





Voilà, il est 1h00 du matin, j'ai mal à la nuque et j'ai sommeil !

J'espère que la fiche vous plaira, j'y ai mis du cœur.

Si vous avez une quelconque question, ou suggestion ou quoi que ce soit n'hésitez pas !

En tout cas courage pour le S2.

Soyez contents de votre classement, quel qu'il soit. Vous avez travaillé d'arrache pieds et il faut être fier de vous et de ce que vous avez fait au

S1. Continuez de travailler et de croire en vous, je suis de tout cœur avec vous.

Courage !

