

PARTIE A

CHIMIE ORGANIQUE

Synthèse industrielle et principales utilisations du phénol

1. Introduction culturelle et historique

Au 17^{ème} siècle, Glauber obtient le phénol à l'état impur, à partir des produits issus de la distillation sèche de la houille. Il le décrit « comme une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides ». Deux siècles plus tard, un chirurgien anglais, Joseph Lister redécouvra les vertus antiseptiques du phénol.

Encore appelé acide phénique, le phénol a été très utilisé comme antiseptique pour soigner les blessures envenimées ; il est abandonné aujourd'hui en raison de sa toxicité.

Les phénols sont des composés aromatiques possédant un ou plusieurs groupements hydroxyle, -OH, substitués sur le(s) cycle(s)

Des phénols sont obtenus par distillation sèche de la houille (phénol, crésols, **a** et **b** naphhtols) ou du bois et plus précisément de la lignine (phénol, crésols, créosols, gaiacol, vanilline).

Des phénols polyfonctionnels, de structures souvent complexes, sont très répandus dans le règne végétal, le plus souvent sous forme d'esters ou de glucosides. Parmi les plus simples d'entre eux, on peut citer la vanilline des gousses de vanille, l'eugénol des clous de girofle, le thymol du thym et l'acide gallique de la noix de galle.

1.1. Donner les formules semi-développées des composés suivants :

- Le phénol ;
- Les crésols ou méthylphénols ;
- Le gaiacol ou 2-méthoxyphénol ;
- Le thymol ou 2-isopropyl-5-méthylphénol ;
- L'acide gallique ou l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque.

1.2. Comment nommait-on le phénol utilisé au 19^{ème} siècle ? Proposer une justification.

1.3. Pourquoi, dans les conditions normales de température et de pression, le benzène est-il liquide alors que le phénol est solide ?

2. Synthèse industrielle du phénol

2.1. Principe du procédé industriel au cumène et matières premières mises en oeuvre

Le principal procédé de production du phénol, le procédé au cumène, résulte de la décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle, obtenu par oxydation du cumène grâce à l'oxygène de l'air (réaction (1)). Cet hydroperoxyde, traité ensuite par l'acide sulfurique (réaction (2)), à une température inférieure à sa température d'explosibilité (170 °C), se fragmente pour fournir simultanément du phénol et de l'acétone. Ces deux réactions (1) et (2) sont exothermiques. Sur le plan pratique, l'oxydation du cumène en hydroperoxyde de cumyle peut se faire de différentes façons. Cette réaction est de nature radicalaire ; elle est auto catalytique et s'effectue à un pH maintenu entre 8,5 et 10,5 grâce à du carbonate de sodium. La réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone est réalisée à 60°C et sous 15 bars, en présence d'une faible quantité d'acide sulfurique.

2.1.1. Le cumène ou isopropyl benzène est synthétisé à partir de benzène et de propène en présence d'acide polyphosphorique : écrire l'équation de la réaction entre le benzène et le propène.

2.1.2. Quel est le rôle de l'acide polyphosphorique ?

2.1.3. Quel est le mécanisme réactionnel envisageable pour cette réaction en milieu acide ? Quel qualificatif peut-on donner aux différents réactifs ?

2.1.4. Quel(s) serai(en)t le(s) produit(s) formé(s), si le 1-bromopropane était utilisé en présence de bromure de fer III à la place du propène ? Justifier votre réponse.

2.1.5. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu entre le cumène et le dioxygène.

2.1.6. Cette réaction s'effectue selon un mécanisme en chaîne avec formation intermédiaire de radicaux. Indiquer la nature des différentes phases d'un tel mécanisme.

2.1.7. Qu'est-ce qu'une réaction autocatalytique ?

2.1.8. Écrire l'équation de la réaction de transformation de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et en propanone.

2.2. Impuretés produites dans le procédé industriel au cumène.

L'analyse chromatographique des deux produits obtenus, acétone et phénol, montre que ces deux produits sont obtenus avec une pureté de l'ordre de 99,9%. Les deux principales impuretés produites sont l'acétophénone **I**₁ et l'**α**-méthylstyrène. D'autres impuretés en quantités plus faibles ont été détectées : ce sont l'éthanal **I**₃, l'hydroxyacétone **I**₄, le 4-méthylpent-3-ène-2-one **I**₅, l'alcool diméthylbenzylique ou 2-phénylpropan-2-ol **I**₆ et les ortho et para cumylphénols **I**₇ et **I**₈. La formule de chaque impureté est décomposée en éléments d'édification, se retrouvant en général dans les réactifs et produits présents.

2.2.1. Compléter le tableau suivant dans l'annexe I, à rendre dans le Dossier-Réponses :

Impuretés	Nom usuel	Nom IUPAC	Formule semi-développée
I ₁	Acétophénone	Phényléthanone	
I ₂	α -méthylstyrène	2-phénylpropène	
I ₃		Ethanal	
I ₄	Hydroxyacétone		
I ₅		4-méthylpent-3-ène-2-one	
I ₆	Alcool diméthylbenzylique	2-phénylpropan-2-ol	
I ₇	Ortho-cumylphénol	2-phényl-2-(2-hydroxyphényl)propane	

2.2.2. Expliquer simplement la formation des impuretés **I**₁, **I**₃, **I**₅ à partir de l'hydroperoxyde de cumyle ?

3. Applications industrielles du phénol

3.1. Production de résines phénoliques ou phénoplastes

La production de résines phénoliques constitue l'application la plus importante du phénol, puisqu'elle absorbe le tiers environ de sa production. Les résines phénoliques constituent la matière organique de nombreux matériaux composites, comme des panneaux de particules de bois, des panneaux isolants en fibres de verre.

Le phénol réagit avec le méthanal en milieu acide fort protonique pour donner deux composés isomères, A et B, de formule brute C₇H₈O₂. En chauffant en milieu acide, A et B peuvent réagir selon une réaction du même nature et conduire à différents dimères de formule brute C₁₄H₁₄O₃.

- 3.1.1. Donner les formules semi-développées des composés A et B.
- 3.1.2. Justifier la formation de A et de B.
- 3.1.3. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.
- 3.1.4. Donner un exemple de dimère formé par chauffage de A ou de B en justifiant sa formation.
- 3.1.5. En réagissant avec plusieurs molécules de méthanal, le phénol forme un polymère à structure tridimensionnelle. C'est le premier polymère de ce type découvert au début du XX^{ème} siècle par le belge L.H. Bakeland. Quel est son nom ? Représenter, en formule topologique, une allure de ce polymère.

3.2. Fabrication du bisphénol-A

La deuxième application du phénol, qui représente environ 30 % de sa production, est la fabrication du bisphénol-A par condensation de deux molécules de phénol avec une molécule d'acétone. Le bisphénol-A constitue une des matières premières nécessaire à la production des polycarbonates, des résines époxydes et des polysulfones.

Le bisphénol-A ou 2,2-di(4-hydroxyphényl)propane est obtenu à partir de phénol et d'acétone, à 50°C, en présence d'acide fort comme catalyseur, selon une double réaction d'alkylation qui présente une certaine analogie avec les réactions de Friedel et Crafts.

- 3.2.1. Écrire la formule semi-développée du bisphénol-A.
- 3.2.2. Citer quelques acides forts protoniques.
- 3.2.3. Que se forme-t-il si l'acétone est mise en présence d'un acide fort ? Quelle est la propriété de l'entité formée ?
- 3.2.4. Quelle réaction se produit alors avec la première molécule de phénol et quel composé se forme-t-il ?
- 3.2.5. Comment expliquer ensuite la formation du bisphénol-A ?

3.3. Préparation du caprolactame

La troisième application du phénol, par ordre d'importance, est la préparation du caprolactame : elle absorbe 20 % de la production de phénol, surtout en Europe de l'ouest et aux Etats Unis, le Japon préparant le caprolactame. Le caprolactame est la matière première nécessaire pour produire le Nylon 6.

En présence d'un catalyseur à 200°C et sous 150 bars, le phénol est réduit par le dihydrogène en cyclohexanol, ce dernier est ensuite oxydé en cyclohexanone dont l'oxime, en milieu acide fort protonique, donne par réaction de Beckman le caprolactame.

- 3.3.1. Écrire l'équation de la réaction d'hydrogénation du phénol en cyclohexanol. Citer un catalyseur susceptible d'être utilisé pour cette réaction.
- 3.3.2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone par le permanganate de potassium en milieu acide.
- 3.3.3. Indiquer le réactif permettant d'obtenir l'oxime de la cyclohexanone à partir de la cyclohexanone ?
- 3.3.4. Quelle est la formule semi-développée de l'oxime de la cyclohexanone ?
- 3.3.5. Par réarrangement, selon la réaction de Beckman, l'oxime de la cyclohexanone conduit au caprolactame, composé cyclique de même formule brute que l'oxime et présentant une fonction amide intracyclique. Quelle est la formule semi-développée du caprolactame ?
- 3.3.6. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de ce caprolactame en acide 6-aminohexanedioïque. Dans quel milieu est-il préférable de faire cette réaction ?
- 3.3.7. Justifier la polycondensation de cet acide aminé en Nylon 6.

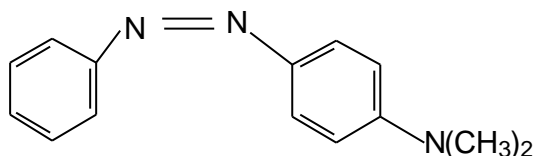
3.4. Chimie fine

En dehors des produits qui viennent d'être examinés et qui sont des intermédiaires importants, le phénol est à la base de la production d'un grand nombre de produits de chimie fine : elle représente environ 15 % de la consommation du phénol. Ces produits sont des alkylphénols tels que le nonylphénol utilisé comme tensioactif, des diphénols, des chlorophénols tels que le pentachlorophénol utilisé dans le traitement du bois, des nitrophénols tels que l'acide picrique intermédiaire pour matières colorantes, des aminophénols tel que le paraaminophénol intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique. Au Japon, le phénol est la matière première utilisée pour produire l'aniline, intermédiaire important dans l'industrie des colorants azoïques.

3.4.1. L'acide picrique est le 2,4,6-trinitrophénol : justifier l'orientation des groupements nitro en position 2,4,6 lors de la synthèse de l'acide picrique à partir du phénol. Pourquoi ce composé est-il un acide plus fort que le phénol ?

3.4.2. La fabrication industrielle de l'aniline à partir du phénol peut s'effectuer selon le procédé HALCON qualifié d'ammoniolyse ; en phase gazeuse, du phénol réagit avec de l'ammoniac à une température de 400 °C, sous une pression de 200 bars et sur un support constitué de silice et d'alumine.

- Écrire l'équation de la réaction intervenant dans ce procédé de synthèse.
- Comment préparer, à partir de l'aniline, le jaune de beurre dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous ? Ce composé azoïque était utilisé autrefois comme colorant alimentaire mais il est suspecté actuellement d'être cancérigène. Justifier le fait que ce composé soit coloré. Dans quel domaine du spectre de la lumière absorbe-t-il ?



- Citer un indicateur coloré acide-base obtenu à partir du phénol ou de l'aniline. A quel phénomène est attribué le changement de couleur observé ?

CHIMIE ORGANIQUE

ANNEXE I A rendre avec la copie

Nom usuel	Nom IUPAC	Formule semi-développée
Acétophénone	Phényléthanone	
α -méthylstyrène	2-phénylpropène	
	Ethanal	
Hydroxyacétone		
	4-méthylpent-3-ène-2-one	
	2-phénylpropan-2-ol	
	2-phényl-2-(2-hydroxyphényl)propane	