

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Structure électronique du phénol, de l'ion phénate et du phénol perturbé par l'établissement d'une liaison hydrogène

(Méthode L. C. A. O. améliorée)

Par

ANDRÉ JULG et MAURICE BONNET

La méthode L.C.A.O. améliorée est utilisée pour étudier la structure électronique du phénol, de l'ion phénate et du phénol perturbé par une liaison hydrogène. Les énergies de transition calculées sont en bon accord avec l'expérience. Un nouveau procédé pour déterminer la différence de réactivité des divers atomes du cycle aromatique est proposé. Les résultats sont satisfaisants.

The improved LCAO method is used to study the electronic structure of phenol, phenoxide ion, and phenol perturbed by a hydrogen bond. The calculated transition energies are in good agreement with experiment. A new method is proposed to determine the differences of reactivity between the different atoms of the aromatic ring. The results are satisfactory.

Nach der verbesserten LCAO-Methode werden die Elektronenstrukturen des Phenols, des Phenolations und des durch eine Wasserstoff-Brückenbindung gestörten Phenols untersucht. Die berechneten Übergangsennergien stimmen gut mit dem Experiment überein. Ein neues Verfahren wird vorgeschlagen, um die Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Atomen des aromatischen Rings zu bestimmen. Die Ergebnisse sind befriedigend.

Dans un article précédent [7] nous avons étudié la structure électronique des éthers vinylique et divinylque, molécules qui possèdent un atome d'oxygène porteur d'un doublet électronique susceptible de se conjuguer avec les électrons π des doubles liaisons carbone-carbone. Poursuivant l'étude de ce type de composés nous avons abordé la structure du phénol et des molécules apparentées: l'ion phénate et le phénol perturbé par l'établissement d'une liaison hydrogène afin de rejoindre un travail expérimental que nous avons effectué au laboratoire ces dernières années [2, 3, 6].

Etude du phénol

En l'absence de données expérimentales précises, nous avons adopté la géométrie suivante: molécule plane, cycle hexagonal régulier de côté 1,39 Å et longueur de la liaison $C - O$: 1,36 Å. Les atomes sont numérotés dans l'ordre à partir de celui d'oxygène.

Comme dans les éthers vinylique et divinylque, la différence considérable d'électronégativité des orbitales atomiques entrant dans la liaison $\sigma C - O$ nous a fait introduire une déformation de ces orbitales. Le lecteur intéressé trouvera les explications nécessaires dans la référence [7]. L'égalité nécessaire $I_{12} = I_{21}$ entre les intégrales de coeur nous conduit aux charges effectives pour les orbitales atomiques hydrogénoïdes des divers atomes:

$$Z_1 = 4,625 \quad Z_2 = 3,175 \quad Z_3 = Z_4 = Z_5 = Z_6 = Z_7 = 3,250$$

Les fonctions d'onde moléculaires correspondant aux orbitales atomiques orthogonales χ'_i et les énergies associées sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = 0,9692\chi'_1 + 0,2410\chi'_2 + 0,0352(\chi'_3 + \chi'_7) + 0,0029(\chi'_4 + \chi'_6) - 0,0029\chi'_5 \\ \varphi_2 = -0,1021\chi'_1 + 0,2967\chi'_2 + 0,3723(\chi'_3 + \chi'_7) + 0,4481(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,4719\chi'_5 \\ \varphi_3 = 0,4959(\chi'_3 - \chi'_7) + 0,5041(\chi'_4 - \chi'_6) \\ \varphi_4 = 0,1730\chi'_1 - 0,5941\chi'_2 - 0,3450(\chi'_3 + \chi'_7) + 0,2259(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,5264\chi'_5 \\ \varphi_5 = -0,1222\chi'_1 + 0,5867\chi'_2 - 0,2799(\chi'_3 + \chi'_7) - 0,2780(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,5741\chi'_5 \\ \varphi_6 = -0,5041(\chi'_3 - \chi'_7) + 0,4959(\chi'_4 - \chi'_6) \end{array} \right. \begin{array}{l} e_1 = -22,48 \text{ eV} \\ e_2 = -15,06 \text{ eV} \\ e_3 = -12,49 \text{ eV} \\ e_4 = -12,07 \text{ eV} \\ e_5 = -1,19 \text{ eV} \\ e_6 = -1,12 \text{ eV} \end{array}$$

Dans l'état fondamental, les charges électroniques π localisées sur les divers atomes sont :

$$\begin{array}{lll} q_1 = 1,968 & q_2 = 0,992 & q_3 = q_7 = 1,008 \\ q_4 = q_6 = 1,012 & q_5 = 1,000 & \end{array}$$

Ces valeurs diffèrent notablement de celles obtenues par la méthode L.C.A.O. classique. L'effet est encore plus marqué si l'on se ramène aux charges nettes, les atomes 4 et 6 étant les plus négatifs. Cette répartition paraît en contradiction avec l'orientation due au groupement *OH* dans la substitution électrophile. Cependant, d'une part, les charges des atomes 3, 4, 5, 6, 7 sont peu différentes de l'unité et un léger déplacement électronique le long des liaisons σ peut modifier d'une façon très appréciable les charges nettes et, d'autre part, plus importante que l'effet électrostatique, c'est la valeur de l'énergie de polarisation ou la polarisabilité des atomes qui conditionne le choix de la position attaquée. Nous reprendrons le problème dans l'appendice.

Dans l'état fondamental, les indices de liaison π sont :

$$l_{12} = 0,201, l_{23} = 0,648 = l_{27}, l_{34} = 0,678 = l_{67}, l_{45} = 0,661 = l_{56}$$

Il est intéressant de remarquer que l'application de la formule proposée par l'un de nous [5], reliant la longueur d de la liaison en Å à l'indice l

$$d_{pq} = \sqrt{\frac{3,25}{\frac{1}{2}(Z_p + Z_q)}} (1,52 - 0,19 l_{pq})$$

conduit aux distances :

$$d_{12} = 1,35 \text{ Å}, d_{23} = d_{27} = 1,40 \text{ Å}, d_{34} = d_{45} = d_{56} = d_{67} = 1,39 \text{ Å}$$

valeurs en bon accord avec les hypothèses faites.

Les premiers singulets excités $S_{4 \rightarrow 5}$, $S_{4 \rightarrow 6}$, $S_{3 \rightarrow 5}$, $S_{3 \rightarrow 6}$ sont respectivement situés à 5,783, 5,807, 6,064 et 6,183 eV au dessus de l'état fondamental. Ces niveaux sont assez voisins mais non confondus. Nous nous trouvons dans un cas très analogue à celui rencontré pour le naphthalène [9]. A côté des transitions correspondant à ces niveaux voisins mais distincts, nous obtenons des niveaux vibroélectroniques quasiment confondus qui, si leur symétrie le permet, se dédoublent. D'où résultent les transitions à :

4,957 et 7,033 eV pour la symétrie B_2 , de moment respectif 0,021 et 1,48 Å, et 4,815 et 7,035 eV pour la symétrie A_1 , de moment respectif 0,035 et 1,51 Å. Soit, à la précision des calculs, deux transitions voisines à 4,8 et 5,0 eV et deux transitions confondues à 7,0 eV. Rappelons pour mémoire que la même méthode appliquée au benzène [4] conduit aux énergies 4,9 eV pour la transition B_{2u} , 5,0 pour la transition B_{1u} et 7,1 pour la transition E_{1u} . Le groupement OH apporte donc un léger effet bathochrome. Expérimentalement on observe :

1) deux pics d'intensité comparable faible, vers 4,5 et 4,6 eV, le second pic étant légèrement plus grand.

2) un système de bandes d'intensité moyenne vers 5,8 eV.

3) une bande intense vers 7,0 eV.

Contrairement à l'interprétation usuelle [1], nous sommes amenés à penser que :

1) les deux pics voisins à 4,5 et 4,6 eV d'intensité comparable correspondent respectivement aux transitions A_1^+ et B_2^- (les intensités relatives s'accordent d'ailleurs avec nos résultats).

2) le système de bandes situé vers 5,8 eV provient des transitions non dégénérées.

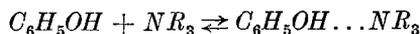
3) la forte absorption vers 7,0 eV correspond aux transitions très voisines A_1^- et B_2^+ .

L'ion phénate

Dans une note publiée récemment [8], nous avons étudié la structure électronique de l'ion phénate. Nous rappellerons simplement pour mémoire la valeur des énergies des deux premières transitions électroniques $N \rightarrow V$: 4,6 et 5,7 eV, valeurs légèrement supérieures aux valeurs expérimentales 4,3 et 5,3 eV mais qui indiquent un très net effet bathochrome par rapport au phénol lui-même. Nous ajouterons que les indices de liaison trouvés : $l_{12} = 0,537$, $l_{23} = l_{27} = 0,564$, $l_{34} = l_{67} = 0,692$ et $l_{35} = l_{56} = 0,644$ correspondent respectivement à des distances : 1,32 — 1,42 — 1,39 et 1,40 Å, alors que nous avons postulé au départ : $d_{12} = 1,36$ Å et tous les côtés de l'hexagone égaux à 1,39 Å. Un nouveau calcul utilisant ces nouvelles valeurs conduirait à des énergies de transition légèrement plus faibles. Rappelons enfin que dans l'ion phénate la différence d'électronégativité entre les orbitales entrant dans la liaison $\sigma C-O$ est si faible, qu'il n'est pas nécessaire d'introduire une déformation des orbitales de base.

Phénol perturbé par une liaison hydrogène

L'étude expérimentale du spectre d'absorption dans le proche ultra-violet du phénol dans l'heptane en présence d'amines saturées [2, 3, 6, 10] montre qu'il se forme un complexe par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène selon le schéma :



Le complexe phénol-amine possède une bande d'absorption légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au phénol lui-même. Par exemple pour le complexe phénol-triéthylamine, ce déplacement est d'environ 0,06 eV.

Pour aborder théoriquement le problème, nous avons envisagé un modèle simplifié pour la liaison hydrogène. On sait que celle-ci est de nature essentiellement électrostatique. Le dipôle porté par le groupement OH s'associe par effet électro-

statique au dipôle porté par l'amine. Il en résulte une déformation réciproque de la liaison $O-H$ et de l'orbitale décrivant le doublet de l'azote, mais la liaison $O-H$ n'est pas rompue, elle conserve son individualité, elle est simplement perturbée. Si bien que l'établissement d'une liaison hydrogène par rapport au phénol lui-même, entraîne une déformation de l'orbitale de l'atome d'oxygène entrant dans la liaison $C-O$, c'est à dire en fin de compte par une variation de la charge effective Z de l'atome d'oxygène. Examinons au préalable le rôle que joue le potentiel perturbateur V causé par la présence du doublet de l'azote ou plus généralement par un dipôle extérieur au système.

Soient I_{aa}^0 , I_{bb}^0 et I_{ab}^0 les valeurs des intégrales I_{pq} relatives aux orbitales a et b de l'atome d'oxygène et du carbone adjacent, en l'absence de la perturbation. Elles deviennent:

$$I_{aa} = I_{aa}^0 + (V, aa), \quad I_{bb} = I_{bb}^0 + (V, bb), \quad I_{ab} = I_{ab}^0 + (V, ab).$$

En utilisant des orbitales orthogonales, ces quantités s'écrivent au second ordre par rapport à l'intégrale de recouvrement S entre les orbitales a et b :

$$\begin{aligned} I'_{aa} &= I_{aa}^0 + (V, aa) & I'_{bb} &= I_{bb}^0 + (V, bb) - \frac{S}{2} [(V, aa) - (V, bb)] \\ I'_{ab} &= I_{ab}^0 + (V, ab) \end{aligned}$$

Soit d'après la formule de MULLIKEN $ab = \frac{1}{2} S (a^2 + b^2)$: $I'_{ab} = I_{ab}^0$.

Or on sait que ce sont les I_{pq} ($p \neq q$) qui conditionnent la valeur des énergies de transition, les variations éventuelles des I_{pp} n'intéressant pratiquement que les charges. Pour le problème qui nous occupe ici, nous pouvons donc en première approximation négliger le potentiel perturbateur V . D'ailleurs le terme (V, bb) est négligeable. Quant au terme (V, aa) il peut être incorporé dans la variation du W de l'orbitale a .

Reste à considérer le drainage des électrons le long de la liaison $O-H$ lors de l'établissement de la liaison hydrogène.

Soient t et t' les orbitales respectives de l'hydrogène et de l'oxygène entrant dans la liaison $O-H$. La fonction d'onde représentant cette liaison est de la forme:

$$\varphi = \alpha t + \beta t'$$

Les conditions de normalisation et d'orthogonalisation permettent d'écrire:

$$2\varphi^2 = t^2 + t'^2 + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2)$$

Si A désigne l'atome d'oxygène et B l'atome de carbone adjacent, on a, en se bornant à ces deux atomes, ce qui n'a rien de restrictif:

$$\left\{ \begin{aligned} I_{aa} &= W_a + (B^+, aa) + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, aa) \\ I_{bb} &= W_b + (A^+, bb) + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, bb) \\ I_{ab} &= \frac{1}{2} S (W_a + W_b) + \frac{1}{2} [(A^+, ab) + (B^+, ba)] + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, ab) \end{aligned} \right.$$

Soit en introduisant les quantités I_{pq}^0 relatives à la molécule non perturbée et en supposant que ΔW_b est nul ainsi que le terme tricentrique $(\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, bb)$:

$$\left\{ \begin{aligned} I_{aa} &= I_{aa}^0 + [\Delta W_a + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, aa)] \\ I_{bb} &= I_{bb}^0 \\ I_{ab} &= I_{ab}^0 + \frac{1}{2} (S + \Delta S) \Delta W_a + (\alpha^2 - \beta^2)(t^2 - t'^2, ab) \\ &= I_{ab}^0 + \frac{1}{2} (S + \Delta S) [\Delta W_a + (t^2 - t'^2, aa)] \end{aligned} \right.$$

Ici encore tout se passe comme si le terme W_a était modifié. Le problème dépend de ce seul paramètre. Celui-ci détermine la valeur de la charge effective Z de l'orbitale a et par conséquent toutes les intégrales. En l'absence de données précises, nous nous sommes fixé une variation globale pour W_a de -5 eV; cette valeur peut paraître trop grande a priori, nous l'avons cependant adoptée pour obtenir une variation significative, supérieure aux imprécisions de la méthode. Nous avons calculé les quantités correspondant aux orbitales orthogonalisées en utilisant l'expression complète de ces orbitales, c'est-à-dire un développement plus poussé que celui de MULLIKEN.

Nous avons abouti dans ces conditions aux résultats suivants. Orbitales moléculaires et énergies associées:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = 0,9820 \chi'_1 + 0,1881 \chi'_2 + 0,0140(\chi'_3 + \chi'_7) - 0,0023(\chi'_4 + \chi'_6) - 0,0007 \chi'_5 \\ \varphi_2 = -0,0756 \chi'_1 + 0,3469 \chi'_2 + 0,3803(\chi'_3 + \chi'_7) + 0,4355(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,4532 \chi'_5 \\ \varphi_3 = 0,4933(\chi'_3 - \chi'_7) + 0,5066(\chi'_4 - \chi'_6) \\ \varphi_4 = 0,1289 \chi'_1 - 0,6187 \chi'_2 - 0,3095(\chi'_3 + \chi'_7) + 0,2510(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,5320 \chi'_5 \\ \varphi_5 = -0,0991 \chi'_1 + 0,5682 \chi'_2 - 0,3078(\chi'_3 + \chi'_7) - 0,2673(\chi'_4 + \chi'_6) + 0,5788 \chi'_5 \\ \varphi_6 = -0,5066(\chi'_3 - \chi'_7) + 0,4933(\chi'_4 - \chi'_6) \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} e_1 = -30,58 \text{ eV} \\ e_2 = -15,22 \text{ eV} \\ e_3 = -12,54 \text{ eV} \\ e_4 = -12,47 \text{ eV} \\ e_5 = -1,52 \text{ eV} \\ e_6 = -1,16 \text{ eV} \end{array} \right.$$

Charges électroniques π :

$$q_1 = 1,977 \quad q_2 = 1,074 \quad q_3 = q_7 = 0,966 \quad q_4 = q_6 = 1,021 \quad q_5 = 0,975$$

Indices de liaison:

$$l_{12} = 0,157 \quad l_{23} = l_{27} = 0,652 \quad l_{34} = l_{67} = 0,676 \quad l_{45} = l_{56} = 0,662$$

correspondant aux distances:

$$d_{12} = 1,34 \text{ \AA} \quad d_{23} = d_{27} = 1,40 \text{ \AA} \quad d_{34} = d_{67} = d_{45} = d_{56} = 1,39 \text{ \AA}$$

qui indiquent un raccourcissement de la longueur de la liaison C—O.

Les transitions électroniques sont voisines de celles du phénol lui-même:

$$S_{4 \rightarrow 5} = 5,801 \text{ eV}, \quad S_{3 \rightarrow 5} = 5,833 \text{ eV}, \quad S_{4 \rightarrow 6} = 6,079 \text{ eV}, \quad S_{3 \rightarrow 6} = 6,184 \text{ eV}.$$

En levant la dégénérescence comme précédemment, on obtient deux groupes de transitions:

Symétrie A_1 : 5,09 et 7,17 eV.

Symétrie B_2 : 4,72 et 6,91 eV.

Nous obtenons donc sur la bande de plus basse énergie un effet *bathochrome* par rapport au phénol de 0,09 eV, valeur légèrement trop grande, conséquence de la surestimation de la variation du terme W_a postulée.

Ce calcul fort schématique rend malgré tout compte du phénomène. Nous espérons pouvoir ultérieurement le perfectionner en introduisant un modèle plus élaboré pour la liaison hydrogène.

Appendice

Évaluation des paramètres de la théorie L.C.A.O. dans le cas du phénol

Formellement on peut identifier les quantités self-consistantes L_{pp} avec les α_p et les L_{pq} avec les β_{pq} de la théorie L.C.A.O. empirique. Négligeant les termes L_{pq} correspondant à des atomes non adjacents, nous obtenons le jeu de paramètres suivants :

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = \alpha + 2,92 \beta & \beta_{12} = 0,69 \beta \\ \alpha_2 = \alpha + 0,05 \beta & \beta_{23} = \beta_{27} = 0,93 \beta \\ \alpha_3 = \alpha_4 = \dots = \alpha_7 = \alpha & \beta_{34} = \beta_{45} = \beta_{56} = \beta_{67} = \beta \end{array}$$

en se rapportant aux α et β relatifs au benzène. En se ramenant à l'intégrale β_0 de l'éthylène, on obtient pour le doublet de l'oxygène: $\alpha_1 = \alpha + 2,0 \beta_0$ qui est la valeur obtenue par H. BABA [1].

Ces paramètres conduisent aux charges suivantes :

$$q_1 = 1,972 \quad q_2 = 0,986 \quad q_3 = q_7 = 1,016 \quad q_4 = q_6 = 0,999 \quad q_5 = 1,012$$

et aux indices de liaison :

$$l_{12} = 0,168 \quad l_{23} = l_{27} = 0,654 \quad l_{34} = l_{67} = 0,674 \quad l_{45} = l_{56} = 0,663$$

Si les indices de liaison sont en bon accord avec ceux obtenus par le calcul complet, il n'en est pas tout à fait de même pour les charges des atomes du cycle. On obtient ici la gradation: ortho, para, méta, ce dernier sommet étant positif.

Réactivité électrophile du phénol

On sait que la substitution sur le noyau du phénol débute la plupart du temps par l'attaque d'un atome par un groupement électrophile R^+ . Dans les molécules où les charges électroniques sont très différentes de l'unité, c'est leur valeur respective qui oriente le réactif par effet électrostatique. Mais ici les charges sont trop voisines pour créer une différenciation notable; c'est la polarisabilité respective des sommets qui intervient.

On connaît les procédés utilisés dans la théorie empirique pour évaluer la polarisabilité des atomes. Nous avons recherché plutôt un mode d'évaluation direct plus rapide et mieux adapté à la méthode du champ moléculaire self-consistent.

Lors de l'approche d'un atome par le groupement R^+ , les électrons de la molécule sont drainés vers cet atome. Conformément aux règles de SLATER la charge effective Z de ce dernier doit diminuer. On se fixera donc arbitrairement une variation de Z , qui correspond à un des stades de l'approche du substituant avant que la liaison ne s'établisse et calculera la variation de l'énergie qui en résulte. Cette variation nous permettra de juger la facilité de migration des électrons vers l'atome en question, c'est-à-dire en fin de compte son aptitude réactionnelle.

Pour éviter d'avoir à reprendre tout le calcul des caractéristiques moléculaires, nous avons utilisé le procédé simplifié suivant :

Dans l'état fondamental, l'énergie des électrons π est :

$$E_0 = 2 \sum_i \sum_p \sum_q C_{ip} C_{iq} I_{pq} + \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip} C_{iq} C_{jr} C_{js} [2(pq, rs) - (ps, rq)]$$

Si la charge effective Z d'un atome p est modifiée, il en résulte une variation ΔE_0

de l'énergie. L'énergie E_0 étant extrema par rapport aux coefficients C , au second ordre, on a :

$$\Delta E_0 = 2 \sum_i \sum_p \sum_q C_{ip} C_{iq} \Delta I_{pq} + \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip} C_{iq} C_{jr} C_{js} \Delta [2(pq, rs) - (ps, rq)]$$

qui se réduit en utilisant les orbitales orthogonalisées à :

$$\Delta E_0 = \sum_p q_p \Delta I_{pp} + 2 \sum_{(pq)} l_{pq} \Delta I_{pq} + \frac{1}{4} \sum_p q_p^2 \Delta (p^2, p^2) + \sum_{(pq)} \Delta (p^2, q^2) \left[q_p q_q - \frac{1}{2} l_{pq}^2 \right]$$

q_p désignant la charge de l'atome p et l_{pq} l'indice de liaison π entre les atomes p et q . Si nous supposons que seul l'atome t , attaqué par le réactif, est perturbé, en désignant par u les atomes adjacents, la formule se réduit à :

$$\Delta E_0 = q_t \Delta I_{tt} + 2 \sum_{(tu)} l_{tu} \Delta I_{tu} + \frac{1}{4} q_t^2 \Delta (t^2, t^2) + \sum_{(tu)} \Delta (t^2, u^2) \left[q_t q_u - \frac{1}{2} l_{tu}^2 \right]$$

Nous avons arbitrairement supposé une variation $\Delta Z_t = -0,10$.

Pour le phénol, on obtient :

Position	ΔE_0 (eV)
ortho	0,931
méta	1,043 = 0,931 + 0,112
para	1,032 = 0,931 + 0,101

La variation ΔE_0 étant positive, le sommet correspondant à la plus faible variation sera le plus réactif. En effet, pour une variation donnée d'énergie, c'est vers ce sommet que la migration des électrons sera la plus facile.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que les charges étant très voisines de l'unité pour tous les sommets et les indices de liaison n'étant pas très différents, pratiquement ce sont les deux premiers termes qui apportent la différenciation. On aboutit en négligeant les derniers termes à :

Position	ΔE_0 (eV)
ortho	0,980
méta	1,094 = 0,980 + 0,114
para	1,081 = 0,980 + 0,101

Il en sera probablement toujours ainsi dans les dérivés aromatiques benzénoïdes.

Ces résultats indiquent nettement que la position *ortho* est la plus réactive, après vient la position *para* puis la position *méta*. Dans le benzène la variation ΔE_0 est pratiquement égale à celle obtenue pour la position *para* (1,030 eV). Notre calcul rend donc compte d'une façon satisfaisante à la fois de l'effet d'orientation et de l'effet d'activation causés par le groupement *OH*.

Le même procédé appliqué au phénol perturbé par une liaison hydrogène montre une variation notable de l'énergie :

Position	ΔE_0 (eV)
ortho	0,885
méta	1,043
para	0,996

Résultats qui correspondent à une augmentation de réactivité électrophile des positions *ortho* et *para*. On sait en effet la facilité avec laquelle en solution aqueuse, le phénol, lié à des molécules d'eau par liaison hydrogène, se bromo en *ortho*, *ortho* et *para*. En revanche dans l'ion phénate, les positions *ortho* et *méta* ont pratiquement la même réactivité, réactivité qui est d'ailleurs inférieure à celle du phénol. Ce qui montre que la bromuration du phénol dans l'eau se fait sur les molécules de phénol non dissociées.

Bibliographie

- [1] BABA, H.: Bull. chem. Soc. Japan, **34**, 76 (1961).
- [2] BONNET, M.: Diplôme d'études supérieures, Marseille, 1959.
- [3] BONNET, M., et A. JULG: J. Chim. physique, **59**, (1962) (sous presse).
- [4] JULG, A.: J. Chim. physique, **57**, 19 (1960).
- [5] JULG, A.: Status of Quantum Chemistry. Tetrahedron (1962) (sous presse).
- [6] JULG, A., et M. BONNET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **250**, 1839 (1960); C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **252**, 1144 (1961).
- [7] JULG, A., et M. BONNET: Theoret. chim. Acta (Berl.), **1**, 1 (1962).
- [8] JULG, A., et M. BONNET: J. Chim. physique, **59**, 194 (1962)
- [9] JULG, A., PH. FRANÇOIS et R. MOURRE: J. Chim. physique, **59**, 363 (1962)
- [10] NAGAKURA, S.: J. chem. Physics, **26**, 881 (1957).

(Manuscrit reçu le 8 Mars 1962)