

## Energétique des liaisons hydrogène dans quelques dérivés phénoliques

Raphaël Sabbah\*, Meriem Gouali

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du Centre National de la Recherche Scientifique, 26,  
rue du 141<sup>ème</sup> R.I.A., 13331 Marseille Cedex 03, France

Received 26 May 1997; accepted 2 July 1997

### Abstract

This work deals with the energetics of inter- and intramolecular hydrogen bonds in some phenolic derivatives. It shows that the calorimetric measurement of the enthalpy of sublimation (or vaporization) of these compounds contributes efficiently to determine energy values of this kind of bonds and to understand the crystalline structure of these compounds. Have been estimated, in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , the enthalpies of:

- intermolecular hydrogen bonds: [ $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C})=21,2$  et  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 14,5$ ] for the *para*-hydroxybenzoic acid,  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{N})=14,4$  for the *para*-nitrophenol, [ $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}) = 27,8$  et  $H(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) = 10,7$ ] for the *para*-aminophenol,  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 14,5$  for the *para*-dihydroxybenzene and  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 10,2$  for the *para*- and *ortho*-methylphenol isomers.
- intramolecular hydrogen bonds:  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 17,8$  for the *ortho*-hydroxybenzoic acid and  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{N}) = 20,1$  for the *ortho*-nitrophenol. © 1997 Elsevier Science B.V.

**Keywords:** Nitrophenol, Aminophenol, Dihydroxybenzene, Hydroxybenzoic acid, Methylphenol, Hydrogen bond

### Résumé:

Ce travail traite de l'énergétique des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires dans quelques dérivés phénoliques. Il montre que la mesure calorimétrique de l'enthalpie de sublimation (ou vaporisation) de ces substances peut apporter une contribution utile à l'étude de l'énergétique de ce type de liaisons et à la compréhension de la structure cristalline de ces composés. Ont été estimées, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , les enthalpies des:

- liaisons hydrogène intermoléculaires: [ $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 21,2$  et  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 14,5$ ] pour l'acide *para*-hydroxybenzoïque,  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{N}) = 14,4$  pour le *para*-nitrophénol, [ $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}) = 27,8$  et  $H(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) = 10,7$ ] pour le *para*-aminophénol,  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 14,5$  pour le *para*-dihydroxybenzène et  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 10,2$  pour les isomères *ortho* et *para* du méthylphénol.
- liaisons hydrogène intramoléculaires:  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 17,8$  pour l'acide *ortho*-hydroxybenzoïque et  $H(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{N}) = 20,1$  pour l'*ortho*-nitrophénol. © 1997 Elsevier Science B.V.

**Mots-clés:** Nitrophénol; Aminophénol; Dihydroxybenzène; Acide Hydroxybenzoïque; Méthylphénol; Liaison hydrogène

\*Auteur à qui toute correspondance doit être adressée. Tél.: (33)4.91.28.20.62; fax: (33)4.91.50.38.29; e-mail: raphael.sabbah@ctm.cnrs-mrs.fr.

## 1. Introduction

Il y a une cinquantaine d'années, Pauling a défini la liaison hydrogène notée  $X-H \cdots A$ , comme étant une attraction de nature électrostatique entre un atome d'hydrogène lié par liaison chimique à un atome électronégatif X et un atome A électronégatif porteur de doublets électroniques.

Dans la nature, la liaison hydrogène joue un rôle fondamental. On lui doit notamment les propriétés physiques et chimiques remarquables de l'eau qui interviennent, par exemple, dans la dissolution des graisses par les savons et les détergents et dans la formation des membranes phospholipidiques isolant le noyau de la cellule et celle-ci de son milieu [1].

En dehors de ces manifestations bien connues, les scientifiques ont découvert depuis peu que la liaison hydrogène est à la base du transfert de protons entre molécules, phénomène que l'on rencontre dans la plupart des processus chimiques et biologiques [1].

Malgré l'engouement des scientifiques depuis une dizaine d'années pour la liaison hydrogène, qui s'est traduit par de nombreuses études expérimentales et théoriques dans le but d'élucider les mécanismes qui la régissent [2–13], la liaison hydrogène est loin d'avoir révélé tous ses secrets.

C'est pour cette raison, entre autres, que notre laboratoire s'intéresse depuis plusieurs années à mettre en évidence le lien existant entre les grandeurs énergétiques, déterminées expérimentalement par mesures calorimétriques, et la structure des composés organiques, à interpréter et à discuter l'importance relative des forces de cohésion cristalline et l'existence éventuelle de liaisons hydrogène inter et/ou intramoléculaires.

Les composés étudiés dans ce mémoire présentent de nombreuses applications industrielles (à titre d'exemple, les nitrophénols sont utilisés comme explosifs, les aminophénols dans la coloration des fourrures, en pharmacie et dans la chimie des pesticides etc...). Aussi, ce travail présente-t-il un intérêt tant sur le plan pratique: chimie des procédés industriels, chimie analytique, pharmacie etc... que théorique: la connaissance de l'énergétique des liaisons hydrogène des composés étudiés peut apporter de précieux renseignements sur leur structure, leur stabilité et/ou leur réactivité ainsi que sur les conditions des équilibres chimiques mis en jeu.

## 2. Les liaisons hydrogène

L'enthalpie de sublimation d'une substance organique est liée aux interactions intermoléculaires. Dans les cinq familles de composés faisant l'objet de ce mémoire, ces interactions sont du type van-der-Waals et concernent les forces de dispersion et d'interactions dipolaires. A côté de ces interactions, il existe aussi des liaisons hydrogène intermoléculaires qui nous intéressent plus particulièrement. Afin de déterminer la part énergétique de chacune d'elles, nous avons appliqué un procédé de calcul déjà utilisé au laboratoire [14–18] que l'on rappelle ici:

Si A est l'enthalpie de sublimation du composé étudié (a), B, l'enthalpie de sublimation de la substance (b) présentant les mêmes forces de dispersion et les mêmes interactions dipolaires que le composé (a) mais ne contractant pas de liaisons hydrogène et C, l'enthalpie de sublimation de l'hydrocarbure (c) iso-électronique de (a), on peut considérer que:

- l'enthalpie de sublimation C du composé (c) représente, en première approximation, la part enthalpique due aux forces de dispersion (London);
- la différence A–C représente la part enthalpique due aux liaisons hydrogène et aux interactions dipolaires;
- la différence B–C représente la part enthalpique due aux forces dipolaires;
- la différence A–B représente la part enthalpique due aux liaisons hydrogène.

## 3. Les nitrophénols

La comparaison des valeurs des enthalpies molaires de sublimation des nitrophénols et des chloronitrobenzènes à 298,15 K (Cf. Tableau 1) montre que les liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $O \cdots H-O$  sont plus fortes dans le cas des isomères *méa* et *para* qu'elles le sont dans le cas de l'isomère *ortho*. La faible valeur de l'enthalpie des liaisons hydrogène intermoléculaires (A–B) dans le cas de l'isomère *ortho*, (la valeur négative est vraisemblablement due aux incertitudes accompagnant le calcul des enthalpies de sublimation des chloronitrobenzènes), nous indique l'existence d'une forte liaison hydrogène

Tableau 1

Comparaison des valeurs de l'enthalpie molaire de sublimation des nitrophénols et des chloronitrobenzènes à 298,15 K

Molécule		$\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K) kJ mol <sup>-1</sup>		
		<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )(OH)	A	72,30 <sup>a</sup>	91,23 <sup>a</sup>	92,39 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )(Cl)	B	75,44 <sup>b</sup>	75,85 <sup>b</sup>	77,95 <sup>b</sup>
	A-B	-3,14	15,38	14,44

<sup>a</sup> Référence [19].

<sup>b</sup> Calculée à partir d'une méthode de contribution de groupes [20,21].

intramoléculaire entre le groupement hydroxyle OH et le groupement nitro NO<sub>2</sub> que met en évidence le travail publié sur les nitrophénols [19].

La connaissance de la maille cristalline est indispensable pour comptabiliser le nombre de molécules et de liaisons hydrogène intermoléculaires qui s'y trouvent et déduire le nombre de liaisons hydrogène par molécule. En ce qui concerne les nitrophénols et après avoir consulté les références [22–25], on peut déduire qu'il existe une liaison hydrogène par molécule. En conséquence et en considérant que seules existent des liaisons hydrogène intermoléculaires dans l'isomère *para*, l'enthalpie de la liaison hydrogène intermoléculaire O··H–O est égale à 14,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

Dans un mémoire de synthèse [2], Dziembowska relate les travaux réalisés au cours de ces trente dernières années sur les liaisons hydrogène intramoléculaires, leurs propriétés et les différentes méthodes mises en oeuvre pour leur étude. Sur le plan énergétique, sont développées les méthodes expérimentales (IR, RMN, CLG···) ainsi que les méthodes théoriques de calcul (CNDO/2, INDO, MNDO, PM-3, AM1 et ab initio···). A côté de toutes ces méthodes, nous pensons que la mesure calorimétrique de l'enthalpie de sublimation (ou vaporisation) peut, comme nous le verrons, apporter une contribution utile à l'étude de l'énergétique des liaisons hydrogène.

Ainsi, la différence entre les valeurs de l'enthalpie de sublimation (ou vaporisation) des isomères *ortho* et *para* de certains phénols substitués, par exemple, nous renseigne sur l'existence éventuelle d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui impliquerait le groupement hydroxyle et le substituant positionné en *ortho*. La formation de chélates au dépend des liaisons intermoléculaires fragilise l'édifice cristallin

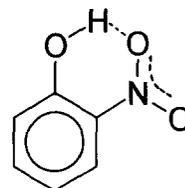


Fig. 1. Molécule de l'*ortho*-nitrophénol avec liaison hydrogène intramoléculaire.

(dans le cas de composés solides) rendant l'enthalpie de sublimation plus faible. Cette méthode d'estimation de l'enthalpie des liaisons hydrogène intramoléculaires dans un composé organique a déjà été utilisée plusieurs fois au laboratoire et a donné des résultats satisfaisants [15,26,27]. Par ailleurs, une liaison hydrogène intramoléculaire est fonction des possibilités d'approche des deux groupements concernés; c'est à dire qu'elle dépend des conditions géométriques imposées et de l'environnement électronique de la molécule. Ces conditions sont justement favorables à la formation d'un pont hydrogène dans le cas du 2-nitrophénol parce que le groupement NO<sub>2</sub> peut se mettre approximativement dans le même plan que celui du noyau benzénique étendant ainsi la conjugaison existante au cycle ainsi formé et stabilisant la molécule [28] (Cf. Fig. 1).

De nombreux travaux de la littérature [2–10,28] ont mis en évidence dans la molécule de 2-nitrophénol, l'existence de cette liaison hydrogène intramoléculaire relativement forte. A titre indicatif, le Tableau 2 donne quelques valeurs de l'énergie de la liaison hydrogène intramoléculaire dans la molécule de 2-nitrophénol relevées dans la littérature et déterminées par différentes méthodes. Ainsi, la moyenne des valeurs consignées, à l'exception de celles qui sont annotées, donne une énergie de la liaison hydrogène intramoléculaire dans le cristal du 2-nitrophénol égale à (22 ± 2) kJ mol<sup>-1</sup>. La valeur expérimentale de l'enthalpie de cette liaison, obtenue au laboratoire par mesure directe des enthalpies de sublimation des isomères *ortho* et *para*, est égale à 20,1 et est tout à fait compatible avec ce résultat [19].

L'exemple du nitrophénol montre bien que la connaissance avec exactitude des enthalpies de sublimation ou vaporisation de composés organiques, obtenues par mesures directes en utilisant la calorimétrie de changement d'état, permet de déterminer

Tableau 2

Valeurs de l'énergie de la liaison hydrogène intramoléculaire dans la molécule de 2-nitrophénol

$E$ kJ mol <sup>-1</sup>	Méthode	Référence
17,1	Empirique	[3]
18,4	Théorique (AM <sub>1</sub> )	[4]
19,9 <sup>a</sup>	Théorique (MNDO modifiée)	[5]
20,1	Différence des enthalpies de sublimation ( <i>ortho</i> et <i>para</i> )	[19]
22,9	Empirique (IR, RMN)	[2,6,7]
23,7	Empirique (IR, RMN)	[6]
25,9 <sup>b</sup>	Théorique	[8]
27,6	Empirique (IR, RMN)	[6]
34,7 <sup>b</sup>	Empirique (IR, RMN)	[9]
36,7 <sup>c</sup>	Théorique (CNDO/2)	[10]

<sup>a</sup> Cette valeur a été relevée sous réserve. L'auteur donne les énergies en kcal mol<sup>-1</sup>, soit 19,9 kcal mol<sup>-1</sup> = 83,26 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison hydrogène intramoléculaire alors que l'enthalpie de sublimation  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0$  (298,15 K), à elle seule, vaut (72,30 ± 0,28) kJ mol<sup>-1</sup> [19]. Nous pensons qu'il y a vraisemblablement une erreur d'unités.

<sup>b</sup> Nous avons rejeté ces valeurs qui tiennent compte d'une énergie dite de conformation surestimant ainsi l'énergie réelle de la liaison (Voir à ce sujet la référence [2]).

<sup>c</sup> La valeur de la référence [10], étant anormalement élevée par rapport aux autres valeurs, n'a pas été retenue.

l'enthalpie des liaisons hydrogène inter- ou/et intramoléculaires en donnant d'aussi bons résultats que ceux que l'on obtient à partir des méthodes théoriques complexes et onéreuses basées sur le calcul quantique.

#### 4. Les aminophénols et les dihydroxybenzènes

La comparaison des valeurs des enthalpies de sublimation des aminophénols, des dichlorobenzènes et des diméthylbenzènes à 298,15 K (Tableau 3), les études cristallographiques réalisées sur les aminophénols [29–32], la relation de Jaskólski [11] permettant le calcul du taux de raccourcissement de la distance interatomique entre deux atomes liés par une liaison hydrogène intermoléculaire et explicitée dans le travail publié sur les aminophénols [33] ainsi que la relation de proportionnalité entre la force d'une liaison et sa longueur nous ont permis d'attribuer une enthalpie d'environ 10,7 kJ mol<sup>-1</sup> à la liaison N–H···O et 27,8 kJ mol<sup>-1</sup> à la liaison O–H···N [33]. Dans son ouvrage [28], Julg propose une énergie variant de 8,4 à 12,6 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison N–H···O dans le cas des oximes et de 16,7 à 29,3 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison

Tableau 3

Valeurs des enthalpies de sublimation des aminophénols, des dichlorobenzènes et des diméthylbenzènes.

Molécule	$\Delta_{\text{sub}}H_m^0$ (298,15 K) kJ mol <sup>-1</sup>			
	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )(OH)	A	96,90 <sup>a</sup>	101,58 <sup>a</sup>	103,63 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	B	64,35 <sup>b</sup>	62,78 <sup>b</sup>	65,15 <sup>b</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C	59,82 <sup>b</sup>	58,26 <sup>b</sup>	60,18 <sup>b</sup>
	A–C	37,08	43,32	43,45
	B–C	4,53	4,52	4,97
	A–B	32,55	38,80	38,48

<sup>a</sup> Référence [33].

<sup>b</sup> Valeurs calculées à partir des données consignées dans la Référence [34].

O–H···N, ce qui est tout à fait compatible avec nos résultats.

Avant d'aborder la question de l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire dans l'isomère *ortho* de l'aminophénol, nous aimerions préciser ici que les dérivés phénoliques étudiés présentent tous des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O–H···O à l'exception des aminophénols qui contractent des liaisons hydrogène de type N–H···O et O–H···N et ne présentent pas de polymorphisme. En effet, les études cristallographiques consignées dans la littérature sur les quelques dérivés phénoliques étudiés dans ce mémoire montrent l'existence de ce phénomène dans les isomères *méta* et/ou *para* [15,22–25, 35–39]. Il a également été observé et étudié par Perrin [37] dans les isomères *para* des halogénophénols et du méthylphénol. Il semblerait donc que le polymorphisme rencontré dans les phénols monosubstitués soit plutôt la règle que l'exception et que les liaisons hydrogène intermoléculaires permettent, par un effet stabilisateur, l'existence, en dessous de la température de transition, des phases métastables monocliniques observées [23]. L'exception des aminophénols nous amène à supposer que la nature des liaisons hydrogène intermoléculaires (cas des liaisons O–H···O) joue également un rôle dans le polymorphisme observé.

A la suite de leurs études cristallographiques sur le 2-aminophénol, Korp et al [29], d'une part, et Ashfaquzzaman et Pant [30], d'autre part, proposent une structure en feuillets formés de molécules liées entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N–H···O et O–H···N. Les conclusions tirées par ces auteurs ne permettent pas d'attribuer une liaison

hydrogène intramoléculaire dans l'isomère *ortho* malgré les observations que nous avons faites sur les propriétés physico-chimiques des aminophénols qui tendraient à attribuer la différence entre les valeurs de l'enthalpie de sublimation des isomères *ortho* et *para*, soit  $6,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ , à une liaison hydrogène intramoléculaire [33].

Si elle existe, cette liaison hydrogène intramoléculaire est faible et du même ordre de grandeur que celle que l'on rencontre dans le cas du 1,2-dihydroxybenzène ( $6,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [15], composé ayant, par ailleurs, une structure cristalline analogue à celle du 2-aminophénol. En effet, dans ce composé, les groupements hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogène intermoléculaires  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ , dont l'énergie a été estimée par Sabbah et Buluku [15] à  $14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , qui soudent entre elles les molécules de 1,2-dihydroxybenzène pour former des dimères [40]. En conséquence, ils ne peuvent que difficilement s'engager pour former des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Pour expliquer la différence entre les enthalpies de sublimation des isomères *ortho* et *para* aussi bien dans le cas de l'aminophénol que dans celui du dihydroxybenzène, une hypothèse a été avancée consistant à considérer que les liaisons hydrogène intermoléculaires, qui associent les molécules par deux dans l'isomère *ortho*, sont suffisamment fortes pour qu'un certain pourcentage de ces molécules se sublime sous forme de dimères [33].

## 5. Les acides hydroxybenzoïques

Dans le cristal d'acide 1,4-hydroxybenzoïque, Heath [35] met en évidence l'existence de deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires. Les molécules forment des dimères: deux groupements carboxyles engagent leur hydrogène respectif pour former deux liaisons hydrogène de type  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{HO})-\text{CO} \cdots \text{H}-\text{O}-(\text{CO})-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$  (Fig. 2); la distance  $d_{\text{O}-\text{O}}$  a été estimée à  $2,635 \text{ \AA}$ . A leur tour, les dimères ainsi formés sont liés entre eux par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)-\text{HO} \cdots \text{H}-\text{O}-(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$  faisant intervenir l'hydrogène de la fonction hydroxyle; la distance  $d_{\text{O}-\text{O}}$ , dans ce cas, est égale à  $2,897 \text{ \AA}$ .

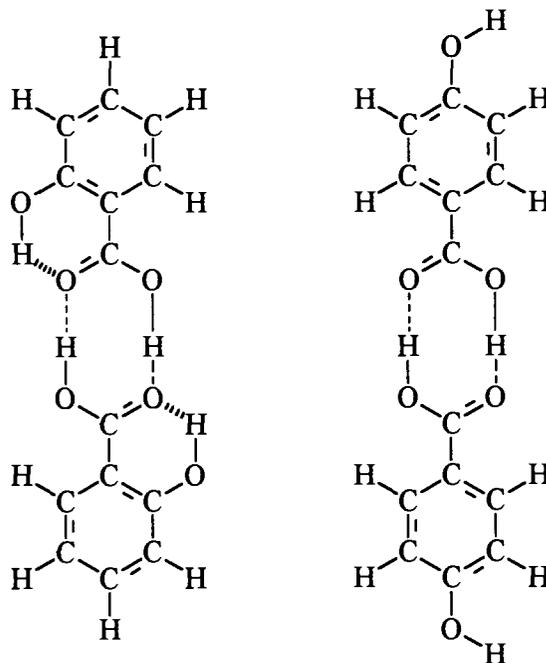


Fig. 2. Molécules dimères dans les acides 1,2- et 1,4-hydroxybenzoïques.

La différence entre l'enthalpie de sublimation des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque et celle des trois isomères correspondants du chloronitrobenzène peut être attribuée à la part énergétique des liaisons hydrogène intermoléculaires existantes dans les acides hydroxybenzoïques. La différence  $A-B = 36,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Cf. Tableau 4) représente la part enthalpique attribuée à l'ensemble des deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires rencontrées dans l'acide 1,4-hydroxybenzoïque. Afin de déterminer la contribution enthalpique de chacun de ces deux types, nous avons tenté d'appliquer le procédé de calcul utilisé dans le cas des aminophénols [33]. Toutefois, le manque de données concernant les distances interatomiques ne nous a pas permis de le faire. C'est pourquoi, nous avons supposé que l'enthalpie de la liaison  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  dans l'acide 1,4-hydroxybenzoïque est la même que celle de la liaison hydrogène intermoléculaire de même type  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  se trouvant dans le cristal de 1,4-dihydroxybenzène. L'enthalpie de cette liaison a été estimée à  $14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [15]. En conséquence, l'enthalpie de la liaison hydrogène intermoléculaire  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  est égale à la différence entre l'enthalpie totale des liaisons hydrogène inter-

Tableau 4  
Comparaison des enthalpies molaires de sublimation des acides hydroxybenzoïques et des chloronitrobenzènes

Molécule		$\Delta_{\text{sub}}H_m^0$ (298,15 K) kJ mol <sup>-1</sup>		
		<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH)(OH)	A	96,27 <sup>a</sup>	124,99 <sup>a</sup>	114,05 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )(Cl)	B	75,44 <sup>b</sup>	75,85 <sup>b</sup>	77,95 <sup>b</sup>
	A–B	20,83	49,14	36,1

<sup>a</sup> Référence [27].

<sup>b</sup> Calculée à partir d'une méthode de contribution de groupes [20,21]

moléculaires (36,1 kJ mol<sup>-1</sup>) et l'enthalpie de la liaison hydrogène intermoléculaire de type H–O···H–O (14,5 kJ mol<sup>-1</sup>), soit 36,1 – 14,5 = 21,6 kJ mol<sup>-1</sup>. La liaison C=O···H–O est donc plus forte que la liaison H–O···H–O (Fig. 2), ce qui est compatible avec les distances d<sub>O–O</sub> signalées ci-dessus.

A partir d'un calcul théorique de type *ab initio*, Grabowski [12] a estimé à 9,73 kJ mol<sup>-1</sup> l'énergie de la liaison hydrogène intermoléculaire C=O···H–O dans l'acide 1,4-hydroxybenzoïque ce qui, à notre avis, est une valeur beaucoup trop faible.

L'enthalpie de la liaison hydrogène intermoléculaire C=O···H–O ainsi déterminée (21,6 kJ mol<sup>-1</sup>) est tout à fait compatible avec celle de la liaison hydrogène intermoléculaire de même type qui est rencontrée dans l'acide 1,2-hydroxybenzoïque. En effet, les études cristallographiques réalisées sur cet isomère [41,42] montrent, comme dans le cas de l'isomère *para*, la formation de dimères par ponts hydrogène de type C=O···H–O. Comme il existe une liaison hydrogène intermoléculaire par molécule d'acide 1,2-hydroxybenzoïque, l'enthalpie de la liaison C=O···H–O peut être estimée à 20,8 kJ mol<sup>-1</sup> (Cf. Tableau 4).

Le travail de Sabbah et Le [27] ainsi que de nombreuses études cristallographiques et théoriques de la littérature ont mis en évidence l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide 1,2-hydroxybenzoïque, impliquant l'hydrogène du groupe hydroxyle O–H et l'oxygène du groupe carbonyle C=O. En effet, en plus de la liaison hydrogène intermoléculaire, l'oxygène du groupement carbonyle C=O, disposant encore d'un doublet libre, peut former une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'hydrogène du groupement hydroxyle O–H au sein de cha-

cune des deux molécules formant le dimère (Cf. Fig. 2). Son énergie, déterminée par différence entre l'enthalpie de sublimation de l'isomère *para* et celle de l'isomère *ortho* et estimée à 17,8 kJ mol<sup>-1</sup> [27], est du même ordre de grandeur que celle que l'on rencontre dans le 1,2-nitrophénol (20,1 kJ mol<sup>-1</sup>). Dans les deux cas, la liaison hydrogène intramoléculaire participe à la formation d'un second cycle.

## 6. Les méthylphénols

Le cas, très particulier, des méthylphénols, se distingue par le fait que l'enthalpie de sublimation de l'isomère *ortho* est légèrement supérieure à celle de l'isomère *para*. Pour comprendre cette singularité, il faut revenir aux structures cristallines de ces composés. Perrin a déterminé la structure cristalline de l'isomère *para* [36]. Ce composé présente deux formes cristallines dans lesquelles les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type O–H···O formant des trimères dans le cas de la forme métastable que l'on rencontre à température ambiante [36] (Cf. Fig. 3) et des tétramères dans le cas de la forme stable.

Les molécules d'isomère *ortho* sont liées par liaisons hydrogène intermoléculaires de type O–H···O pour former des chaînes hélicoïdales [43]. Par ailleurs,

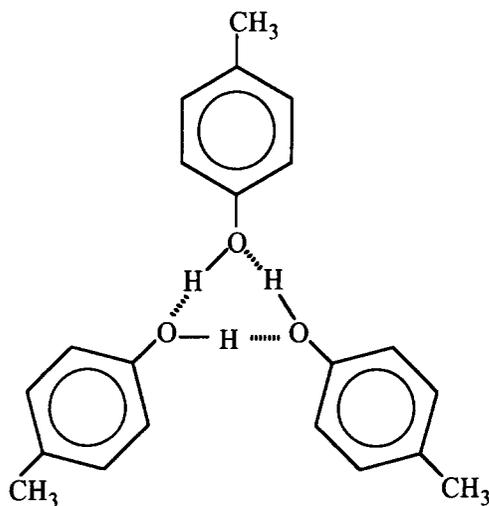


Fig. 3. Représentation schématique de l'organisation de trois molécules dans le cristal de 4-méthylphénol (forme métastable) [36].

Tableau 5

Comparaison des enthalpies molaires de sublimation des méthylphénols, des diméthylbenzènes et des dichlorobenzènes

Molécule		$\Delta_{\text{sub}}H_m^{\circ}$ (298,15 K) kJ mol <sup>-1</sup>		
		<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH)	A	76,02 <sup>a</sup>	72,42 <sup>b</sup>	73,93 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	B	64,35 <sup>c</sup>	62,78 <sup>c</sup>	65,15 <sup>c</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C	59,82 <sup>c</sup>	58,26 <sup>c</sup>	60,18 <sup>c</sup>
	A-C	16,2	14,16	13,75
	A-B	11,67	9,64	8,78

<sup>a</sup> Référence [44].

<sup>b</sup> Calculée à partir de  $\Delta_{\text{fus}}H_m^{\circ}$  ( $T_{\text{fus}}$ ) (Référence [38]) et  $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\circ}$  (298,15 K) (Référence [45]).

<sup>c</sup> Valeurs calculées à partir des données consignées dans la Référence [34].

cet isomère ne présente pas de liaison hydrogène intramoléculaire. Nous pensons que la formation de cycle tendu dans le cas de l'isomère *para* contribue à faiblir les liaisons hydrogène intermoléculaires et à diminuer leur énergie. Par contre, dans le cas de l'isomère *ortho*, les liaisons hydrogène en chaîne sont dépourvues de contrainte et leur énergie est plus forte, ce qui pourrait expliquer que la valeur de l'enthalpie

de sublimation de cet isomère soit plus forte que celle de l'isomère *para*.

La différence A-B, nous permet d'attribuer une enthalpie de 8,78 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison hydrogène intermoléculaire O-H...O dans l'isomère *para* et de 11,67 kJ mol<sup>-1</sup> dans l'isomère *ortho* (Cf. Tableau 5). En conséquence, l'enthalpie de cette liaison aurait une valeur moyenne égale à 10,23 kJ mol<sup>-1</sup>.

Signalons qu'une étude thermodynamique complète des méthylphénols, menée actuellement au laboratoire, permettra d'apporter des précisions supplémentaires concernant l'énergétique des liaisons hydrogène dans ces composés et de mieux comprendre leur structure.

Les valeurs des enthalpies des liaisons hydrogène rencontrées dans les dérivés phénoliques étudiés sont consignées dans le tableau récapitulatif 6 (Tableau 6).

Elles nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

1. la nature de l'environnement électronique des groupements chimiques intervenant dans la formation d'une liaison hydrogène est déterminante pour estimer l'enthalpie relative à cette liaison et, par conséquent,

Tableau 6

Valeurs énergétiques des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires dans les dérivés phénoliques étudiés

Composé	n <sup>a</sup>	type		H <sup>b</sup> kJ mol <sup>-1</sup>
		inter	intra	
nitrophénol				
<i>para</i>	1	O-H...O=N		14,4
<i>ortho</i>	1		O-H...O=N	20,1
aminophénol				
<i>para</i>	2	O-H...N N-H...O		27,8 10,7
dihydroxybenzène				
<i>para</i>	2	O-H...O		14,5
acide hydroxybenzoïque				
<i>para</i>	2	O-H...O=C O-H...O		21,2 14,5
<i>ortho</i>	1		O-H...O=C	17,8
méthylphénol				
<i>ortho</i> ou <i>para</i>	1	O-H...O		10,2

<sup>a</sup> n étant le nombre de liaisons hydrogène par molécule.

<sup>b</sup> H représente l'enthalpie molaire de la liaison hydrogène.

sa force. En effet, si l'on compare nos résultats avec ceux qui ont été obtenus par Letcher et Bricknell [13] dans le cadre de leur étude sur les liaisons hydrogène, mises en jeu dans les associations intermoléculaires dans le cas de mélanges liquides de composés organiques, on constate que la valeur de l'enthalpie de la liaison hydrogène décroît dans le sens:  $O-H \cdots N > O-H \cdots O=C > O-H \cdots O=N > O-H \cdots O > N-H \cdots O$  aussi bien dans le cas de composés solides purs (notre étude) que dans celui de mélanges liquides [13].

2. l'environnement géométrique (structure, contraintes stériques, effet de conjugaison, angles etc. . .) joue également un rôle très important. On constate, par exemple, que les valeurs de l'enthalpie de la même liaison  $O-H \cdots O$ , dans la molécule de *para*-dihydroxybenzène et dans celles d'*ortho* et de *para*-méthylphénol sont sensiblement différentes. Dans le *para*-méthylphénol, nous avons vu que la formation d'un cycle tendu contribue à faiblir les liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui n'est pas le cas du *para*-dihydroxybenzène. Un autre exemple montre que la formation d'un cycle conjugué dans l'*ortho*-nitrophénol stabilise la liaison hydrogène intramoléculaire  $O-H \cdots O=N$  dont l'enthalpie est plus forte que celle de la liaison hydrogène intermoléculaire mais dans le *para*-nitrophénol.

3. une liaison hydrogène  $X-H \cdots A$  sera d'autant plus forte que la liaison  $X-H$  est polarisée. C'est bien ce que l'on rencontre avec la liaison  $O-H \cdots O$  qui est généralement plus forte que la liaison  $N-H \cdots O$ .

Par ailleurs, si l'on compare deux liaisons hydrogène pour lesquelles l'atome X est identique, comme c'est le cas pour les liaisons  $O-H \cdots N$  et  $O-H \cdots O$ , la liaison sera d'autant plus forte que l'atome A est moins électro-négatif. Dans la liaison  $O-H \cdots N$ , la capacité de l'atome d'azote à accepter le proton (en cédant l'un de ses doublets disponibles) est plus forte que celle de l'atome d'oxygène à en faire de même dans la liaison  $O-H \cdots O$ . Cette observation trouve confirmation dans les travaux de Letcher et Bricknell [13].

On pourrait tenir un raisonnement identique dans le cas des liaisons  $O-H \cdots O=C$  et  $O-H \cdots O$ . En effet, lorsque l'oxygène du groupement carbonyle  $C=O$  cède son doublet (accepte le proton H), il a la possibilité de récupérer celui de la liaison  $C=O$ , ce qui n'est pas le cas de l'atome d'oxygène dans la liaison

$O-H \cdots O$ . En conséquence, cette liaison est plus faible que la liaison  $O-H \cdots O=C$ .

Dans la liaison  $O-H \cdots N$ , l'atome X est plus électro-négatif que l'atome A, l'inverse est observé dans la liaison  $N-H \cdots O$ . L'électro-négativité de O étant plus importante que celle de N, la liaison  $O-H$  est plus polarisée et la charge positive portée par l'hydrogène est plus importante, induisant une liaison  $H \cdots N$  plus forte. La longueur de la liaison  $O \cdots N$  est d'ailleurs plus petite dans le cas de  $O-H \cdots N$  (2,780 Å [29], 2,764 Å [30]) que dans celui de  $N-H \cdots O$  (3,113 Å [29], 3,114 Å [30]).

4. l'effet de conjugaison renforce les liaisons hydrogène qu'elles soient intermoléculaires:  $O-H \cdots O=C$  (acide *para*-hydroxybenzoïque) et  $O-H \cdots O=N$  (*para*-nitrophénol) ou intramoléculaires:  $O-H \cdots O=C$  (acide *ortho*-hydroxybenzoïque) et  $O-H \cdots O=N$  (*ortho*-nitrophénol).

## Remerciements

L'un de nous (M.G.) remercie les gouvernements Algérien et Français pour l'octroi d'une bourse d'études lui ayant permis de préparer une thèse de doctorat dont ce travail constitue une partie.

## References

- [1] Y. Maréchal, *La Recherche*, 209 (1989) 480.
- [2] T. Dziembowska, *Pol. J. Chem.*, 68 (1994) 1455.
- [3] T. Dziembowska, B. Szczodrowska, T.M. Krygowski et S.J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 7 (1994) 142.
- [4] P. Ertl et O. Exner, *Struct. Chem.*, 3 (1992) 301.
- [5] M.A. Ríos et J. Rodríguez, *J. Comput. Chem.*, 13 (1992) 860.
- [6] T. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1888.
- [7] M. Takasuka et Y. Matsui, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1989) 527.
- [8] G.S. Denisov, M.I. Scheich-Zade et M.V. Eskina, *Zh. Prikl. Spekt.*, 27 (1977) 1049.
- [9] I.M. Skvorcov, E.E. Fedorov et S.P. Muschtakova, *Zh. Fiz. Khim.*, 60 (1986) 2065.
- [10] S.W. Dietrich, E.C. Jorgensen, P.A. Kollman et S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8310.
- [11] M. Jaskólski, *Proc. IV Symp. Org. Cryst. Chem.*, (1982) 13 Poznan, Pologne, citée dans la référence [2].
- [12] S.J. Grabowski, *Croat. Chim. Acta*, 61 (1988) 805.
- [13] T.M. Letcher et B.C. Bricknell, *J. Chem. Eng. Data*, 41 (1996) 166.

- [14] R. Sabbah et O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 575 (1993) 317.
- [15] R. Sabbah et E.N.L.E. Buluku, *Can. J. Chem.*, 69 (1991) 481.
- [16] P. Knauth et R. Sabbah, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 731.
- [17] P. Knauth et R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1988) 834.
- [18] S. Skoulika et R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 61 (1983) 203.
- [19] R. Sabbah et M. Gouali, *Aus. J. Chem.*, 47 (1994) 1651.
- [20] J.S. Chickos, D.G. Hesse et J.F. Liebman, *J. Org. Chem.*, 54 (1990) 5250; 55 (1990) 3833.
- [21] J.S. Chickos, M.C. Braton, D.G. Hesse et J.F. Liebman, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 927.
- [22] M.D. Cohen, P. Coppens et G.M.J. Schmidt, *J. Phys. Chem. Solids*, 25 (1964) 258.
- [23] P. Coppens et G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 62; 18 (1965) 654.
- [24] J. Toussaint, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 23 (1954) 24.
- [25] G. Wójcik, J. Giermanska, Y. Marqueton et C. Ecolivet, *J. Raman Spectr.*, 22 (1991) 375.
- [26] R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- [27] R. Sabbah et T.H.D. Le, *Can. J. Chem.*, 71 (1993) 1378.
- [28] A. Julg, *Chimie Théorique*, Dunod, Paris, 1964.
- [29] J.D. Korp, I. Bernal, L. Aven et J.L. Mills, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 11 (1981) 117.
- [30] S. Ashfaquzzaman et A.K. Pant, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 1394.
- [31] C. Rango, S. Brunie et G. Tsoucaris, *Cryst. Struct. Comm.*, 3 (1974) 485.
- [32] C.J. Brown, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 100.
- [33] R. Sabbah et M. Gouali, *Can. J. Chem.*, 74 (1996) 500.
- [34] R. Sabbah et X.W. An, *Thermochim. Acta*, 179 (1991) 81.
- [35] E.A. Heath, P. Singh and Y. Ebisuzaki, *Acta Cryst.*, C48 (1992) 1960.
- [36] M. Perrin et A. Thozet, *Cryst. Struct. Comm.*, 3 (1974) 661.
- [37] M. Perrin, P. Michel et R. Perrin, *J. Chim. Phys.*, 7–8 (1975) 851.
- [38] P. Vasudevan et R.L. Beddoes, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 651.
- [39] G.V. Gridunova, N.G. Furmanova, Y.T. Struchkov, Z.I. Ezhkova, L.P. Grigor'eva et B.A. Chayanov, *Sov. Phys. Cryst.*, 27 (1982) 164.
- [40] C.J. Brown, *Acta Cryst.*, 21 (1966) 170.
- [41] W. Cochran, *Acta Cryst.*, 6 (1953) 260.
- [42] M. Sundaralingam et L.H. Jensen, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 1053.
- [43] C. Bois, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 25.
- [44] R.J.L. Andon, J.F. Counsell, E.B. Lees, J.F. Martin et C.J. Mash, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1967) 1115.
- [45] R.J.L. Andon, D.P. Biddiscombe, J.D. Cox, R. Handley, D. Harrop, E.F.G. Herington et J.F. Martin, *J. Chem. Soc.* (1960) 5246.