

Note

Valeurs énergétiques de quelques liaisons chimiques

RAPHAËL SABBAN ET MARC LAFFITTE

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S., 26, rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille (France)

(Reçu le 7 Octobre 1977)

Deux de nos précédentes publications^{1, 2} ont porté sur la détermination de grandeurs énergétiques liées à la structure de substances azotées. Parmi ces grandeurs figurait l'énergie de la liaison C-N calculée dans les différentes molécules traitées. Pour l'obtenir, et comme nous l'avons déjà dit¹, on passe par l'intermédiaire de l'enthalpie d'atomisation des molécules ΔH_2° et de systématiques telles que celle de Laidler consignée dans la réf. 3 qui sont basées sur la notion de transférabilité des énergies d'une molécule à une autre. Ce genre de calcul se base bien évidemment sur des données considérées comme les plus probables en l'état actuel des techniques, admises après une évaluation critique des résultats telle que la fait un groupe international d'experts réunis sous l'autorité de Codata, organe de l'Union Internationale des Unions Scientifiques. C'est ainsi que nous avons utilisé les valeurs d'enthalpie de formation de C, H, O et N publiées dans la réf. 4a. Elles diffèrent malheureusement un peu de celles qui sont plus anciennes et employées implicitement dans la systématique de Laidler³. Leur utilisation conjointe a entraîné de légères différences entre les résultats finals publiés dans les réfs. 1 et 2 et ceux de la présente note. Celle-ci donne les résultats auxquels conduisent les calculs basés sur les valeurs admises actuellement⁴, après avoir corrigé les valeurs de la systématique de Laidler qui nous intéressent.

ACIDES AMINOBENZOÏQUES

Etant donné que $d(C_{sp_3}-H)$ et $d(C_{sp_2}-H)$ diffèrent de 0,01 Å⁵, nous avons admis que $E(C_b-H)$ dans le benzène = $E(C-H)$ dans le méthane = 415,88 kJ mol⁻¹, ce qui nous donne $E(C_b-C_b) = 504,97$ kJ mol⁻¹ calculée à partir de la molécule de benzène.

De l'aniline, nous avons pu obtenir $E(C_b-NH_2) = 1102,37$ kJ mol⁻¹ et, en prenant $E(N-H) = 384,72$ kJ mol⁻¹ ⁶, nous trouvons pour $E(C_b-N)$ la valeur de 332,93 kJ mol⁻¹.

A partir de l'acide benzoïque et en prenant $E(COOH) = 1657,35$ kJ mol⁻¹ ⁶, nous tirons $E(C_b-C) = 351,56$ kJ mol⁻¹.

A l'aide de toutes ces valeurs énergétiques, il nous est possible de calculer ΔH_2° pour les acides aminobenzoïques. Nous trouvons ΔH_2° (calc.) = 7804,62 kJ mol⁻¹.

PYRIMIDINE

De la pyridine et en utilisant les valeurs du paragraphe précédent pour $E(C_b-C_b)$ et $E(C_b-H)$, nous aboutissons pour l'ensemble $E(C-N, C=N)$ à la valeur 902,18 kJ mol⁻¹, ce qui nous permet de calculer ΔH_2° de la pyrimidine que nous trouvons égale à 4477,82 kJ mol⁻¹.

URACILE ET THYMINÉ

On se trouve ici en présence de deux inconnues: $E(C=O)$ et $E(H-N\langle\ominus\rangle)$. La valeur de $E(C=O)$ a été obtenue à partir de la molécule d'acétone; elle est égale à 758,19 kJ mol⁻¹. Pour cette molécule, nous avons pris $E(C-C) = 335,42$ kJ mol⁻¹, grandeur tirée du propane. A partir de ΔH_2° (exp.) de l'uracile, nous obtenons $E(H-N\langle\ominus\rangle) = 1063,68$ kJ mol⁻¹, ce qui conduit à $E(C-N) = 339,48$ kJ mol⁻¹ en prenant $E(N-H) = 384,72$ kJ mol⁻¹ ⁶. A l'aide de toutes ces valeurs, nous avons pu déterminer ΔH_2° (calc) pour la molécule de thymine; elle est égale à 6668,76 kJ mol⁻¹.

A titre indicatif, nous avons repris le calcul de $E(H-N\langle\ominus\rangle)$ dans la molécule de pyrrole traitée occasionnellement dans la réf. 1. Cette énergie valant 1142,64 kJ mol⁻¹, est en parfait accord avec la valeur proposée par George ⁷.

GLYCINE ET L- α -ALANINE

En utilisant $E(C-N) = 285,27$ kJ mol⁻¹, $E(C-C) = 330,72$ kJ mol⁻¹ dans la molécule de glycine (tirée de l'éthane) et 335,42 kJ mol⁻¹ dans la molécule de L- α -alanine (tirée du propane), nous obtenons ΔH_2° (calc.) = 3874,54 et 5046,42 kJ mol⁻¹ respectivement pour ces deux molécules.

En comparant entre elles les valeurs trouvées pour $E(C-N)$ dans les différentes

TABLEAU I

GRANDEURS STRUCTURALES ET ÉNERGÉTIQUES DES SUBSTANCES AZOTÉES ÉTUDIÉES

Molécule	$d(C-N)$ (Å)	$E(C-N)$ (kJ mol ⁻¹)
Glycine, L- α -alanine	1,47-1,49 ^a	285,27
Acide amino-4-benzoïque	1,38 ^b	332,93
Uracile	1,36-1,38 ^c	339,48

^a Réf. 8. ^b Réf. 9. ^c Réf. 10.

molécules traitées, nous constatons qu'elles sont parfaitement compatibles avec les longueurs des liaisons C-N (Tableau 1).

REMARQUE

Les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques des acides aminobenzoïques, de la pyrimidine, de l'uracile et de la thymine ont été publiées dans la réf. 1, celles de la glycine et de la L- α -alanine dans la réf. 2. Les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux, ΔH_f° (g, 298,15 K) de toutes les autres molécules que nous avons utilisées dans nos différents calculs sont empruntées à la réf. 3. Comme les valeurs expérimentales de ΔH_f° (g, 298,15 K) publiées dans les réfs. 1 et 2 se réfèrent à des données numériques de tables⁴, nous avons vérifié que celles-ci étaient compatibles avec les résultats consignés dans la réf. 3. Ajoutons que les valeurs des masses atomiques de C, H, O et N et de leurs ΔH_f° (g, 298,15 K) restent inchangées en passant des tables de 1973 à celles de 1975¹¹. Il en est de même pour ΔH_f° (g, 298,15 K) de CO₂ et ΔH_f° (l, 298,15 K) de H₂O.

RÉFÉRENCES

- 1 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 2 N. S. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 3 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 4a Atomic weights of the elements 1973. *Pure Appl. Chem.*, 37 (1974) 591.
- b Report of the ICSU-CODATA Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 1.
- 5 A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964.
- 6 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) 1-50.
- 7 P. George, *Chem. Rev.*, (1969) 155.
- 8a A. Imamura, H. Fujita et C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 3118.
- b H. J. Simpson, Jr. et R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 20 (1966) 550.
- 9 T. F. Lai et R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 885.
- 10 R. F. Stewart et L. H. Jensen, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 1102.
- 11a Atomic weights of the elements 1975. *Pure Appl. Chem.*, 47 (1976) 75.
- b Report of the ICSU-CODATA Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 603.