

Étude thermodynamique de l'acridine

Raphaël Sabbah ^{a,*}, Djamel Tabet ^b, Salah Bélaadi ^b

^a *Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26, rue du 141ème RIA,
13003 Marseille, France*

^b *Institut de Chimie Industrielle, Université Houari Boumediène, Alger, Algérie*

Reçu le 23 mars 1994; accepté le 8 avril 1994

Résumé

Nous avons étudié l'acridine par calorimétrie de sublimation, par analyse thermique différentielle et par mesures de capacités calorifiques.

Empruntant la valeur de la littérature de l'enthalpie de combustion de cette substance, il nous a été possible de déterminer son énergie de conjugaison. Celle-ci est en parfait accord avec la valeur théorique.

A partir des contributions enthalpiques précédemment déterminées au laboratoire, il a été possible de retrouver de façon très satisfaisante la valeur expérimentale de l'enthalpie d'atomisation de la molécule d'acridine.

Thermodynamic study of acridine

Abstract

Acridine has been studied by sublimation calorimetry, differential thermal analysis and heat capacity measurements.

Using values of the enthalpy of combustion of this compound obtained from the literature, we have been able to determine the experimental value of its resonance energy which is in accord with the theoretical value.

Using the enthalpy contributions previously determined, it was possible to calculate the atomization enthalpy of acridine; comparison with the experimental value is very satisfactory.

Keywords: Acridine; DTA; Heat capacity; Heat of atomization; Heat of sublimation; Resonance energy

* Correspondant.

1. Introduction

L'acridine fait partie des hétérocycles rencontrés dans les coupes lourdes du pétrole et dans les produits issus de la pyrolyse du charbon. Elle connaît aussi quelques applications industrielles: intermédiaire de synthèse de produits pharmaceutiques, de colorants, de teintures et de pesticides [1].

L'étude thermodynamique entreprise sur cette molécule complète celle qui a été précédemment réalisée sur d'autres hétérocycles ayant même origine [2–11]. Elle entre dans le cadre de nos travaux visant la mise en évidence du lien existant entre grandeurs énergétiques et structure.

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

L'acridine utilisée dans nos expériences est un produit Aldrich de pureté 99%. Elle a été repurifiée par recristallisation dans l'éthanol absolu avant d'être sublimée sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr (1 Torr = 133,322 Pa) à 330 K. Cette opération a été répétée deux fois. L'échantillon ainsi purifié et soumis à l'analyse thermique différentielle a un degré de pureté ($99,89 \pm 0,01$) mol%.

2.2. Appareillage, techniques et mode opératoire

Cette étude a été réalisée par calorimétrie de sublimation, par analyse thermique différentielle (ATD) et par mesure de capacités calorifiques.

2.2.1. Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de l'acridine, nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet (dont la sensibilité de la pile est de $17,71 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 333 K) associé à une cellule d'effusion de Knudsen. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la Réf. [12]. Toutefois, il y a lieu de préciser ici que depuis: (i) le signal issu du calorimètre, amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147 (sensibilité utilisée: $30 \mu\text{V}$), est digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique Keithley modèle 175; (ii) l'ouverture et la fermeture des cellules d'effusion sont robotisées; (iii) l'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un programme écrit par nos soins et traité par un ordinateur Zenith modèle 158 ou 159.

La très faible pression de vapeur saturante de l'acridine ne nous a pas permis de la sublimer à 298,15 K. En conséquence, elle a été étudiée à 333 K en utilisant un trou d'effusion de 0,8 mm.

2.2.2. Analyse thermique différentielle

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans la Réf. [13], cette technique nous a permis de mesurer la température du point triple (T_{pt}) ainsi que

l'enthalpie molaire de fusion ($\Delta_{\text{fus}}H_m$) de l'acridine.

3. Resultats

3.1. Calorimétrie de sublimation

L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après les expériences.

A cause de la très faible pression de vapeur saturante de l'acridine, nous avons admis l'identité $\Delta_{\text{sub}}H_m(T) \equiv \Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T)$. Par ailleurs, pour calculer $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ à partir de $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T)$ ($T = 333 \text{ K}$), nous avons utilisé la relation

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T) + \int_T^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{s})] dT$$

après nous être assurés par ATD que la substance ne présente aucun changement de phase entre 298,15 K et T . Quant à l'intégrale

$$\int_T^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{s})] dT$$

elle a été obtenue par la méthode de chute en utilisant un calorimètre Tian–Calvet et un four maintenus respectivement à 298,15 K et T . En ce qui concerne

$$\int_T^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(\text{g})] dT$$

elle a été déterminée à l'aide d'une méthode incrémentale faisant appel aux valeurs de $C_{p,m}^\circ(298,15 \text{ K})$ et $C_{p,m}^\circ(333 \text{ K})$ des molécules de benzène, naphtalène et pyridine consignées dans la Réf. [14].

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation.

La littérature mentionne deux autres valeurs de cette grandeur thermodynamique obtenues par voie indirecte: $(91,63 \pm 2,5) \text{ kJ mol}^{-1}$ ($281 \leq T/\text{K} \leq 323$) [15] et $(94,5 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ ($T = 298,15 \text{ K}$) [16].

3.2. Pression de vapeur saturante de l'acridine

Comme indiqué dans la Réf. [17], il nous a été possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante de l'acridine en utilisant la relation

$$P(T) \approx \Delta P = dm/dt(2\pi RT/M)^{1/2}1/aF$$

dans laquelle ΔP est la pression de part et l'autre du trou d'effusion; $P(T)$, la pression mesurée par effusion à la température T ; dm/dt , la masse effusée par unité de temps; R , la constante des gaz parfaits; M , la masse molaire de la substance; F , le facteur de Clausing; et a , l'aire de l'orifice d'effusion.

Tableau 1
Sublimation de l'acridine à 333 K ^a

<i>m</i> /mg	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
12,4024	89,49
10,9614	88,65
10,8822	89,83
11,0191	89,42
10,3485	89,43
11,4262	89,52
12,2340	90,06
11,9333	89,82
10,6308	87,79
10,3861	89,94

^a $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(333 \text{ K}) = (89,50 \pm 0,20) \text{ kJ mol}^{-1}$; $\int_{298,15 \text{ K}}^{333 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{s}) dT = (9,76 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\int_{298,15 \text{ K}}^{333 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT = (7,53 \pm 0,36) \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (91,73 \pm 0,42) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Nous trouvons une valeur de $2,7 \times 10^{-3}$ Torr pour la pression de vapeur saturante de l'acridine à 333 K. Deux autres valeurs de cette pression à des températures voisines sont consignées dans la littérature: $4,92 \times 10^{-5}$ Torr à 298,20 K et $8,06 \times 10^{-4}$ Torr à 323,15 K [15] et sont compatibles avec la nôtre.

3.3. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer l'enthalpie molaire de fusion de l'acridine ainsi que la température de son point triple. Nous trouvons pour celles-ci les valeurs suivantes: $\Delta_{\text{fus}}H_m = (19,14 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T_{\text{pt}} = (383,43 \pm 0,05) \text{ K}$ (par rapport à l'EIPT-90).

La littérature mentionne deux valeurs de $\Delta_{\text{fus}}H_m$; l'une a été obtenue par McEachern et al. [15]: $(18,6 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$, l'autre par Steele et al. [16]: $(20,680 \pm 0,005) \text{ kJ mol}^{-1}$ et trois valeurs de T_{pt} ou T_{fus} : 384 K [15], 383 et 243 K [16] et [18].

4. Détermination de quelques grandeurs énergétiques liées à la structure de la molécule d'acridine

4.1. Energie de conjugaison

Trois publications de Phillips et al. [19], relatives à l'étude cristallographique de l'acridine, indiquent qu'à l'état cristallin les molécules de cette substance (qui existe sous trois formes distinctes) ne sont pas rigoureusement planes. Par contre, si l'on construit la molécule d'acridine à partir de modèles moléculaires, on se rend compte que la molécule, une fois libérée du réseau cristallin, doit être plane. De ce fait, on doit donc s'attendre à un bon accord entre les valeurs expérimentale et théorique de l'énergie de conjugaison.

Dans l'une de nos précédentes publications [20], nous avons indiqué le procédé utilisé pour déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale et théorique. Chacune de ces deux grandeurs est égale à la différence entre l'énergie réelle de la molécule et celle qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants.

Pour ce qui est de la détermination de l'énergie de conjugaison expérimentale, nous utilisons les enthalpies de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systématiques. Pour notre part, nous avons utilisé celle de Klages qui est consignée par Wheland dans la Réf. [21] en tenant compte des modifications relatives aux liaisons C–N et C=N apportées précédemment par l'un de nous (R.S.) [22].

Il existe dans la littérature deux valeurs de l'enthalpie molaire de combustion de l'acridine ($-6602,8 \pm 6,7$) kJ mol⁻¹ [23] et ($-6581,27 \pm 0,90$) kJ mol⁻¹ [16].

Pour les raisons évoquées ci-dessus, si l'on souhaite un bon accord entre valeurs expérimentale et théorique de l'énergie de conjugaison, il est préférable d'utiliser la première de ces deux valeurs. Nous verrons aussi qu'elle conduit à une valeur de: (i) l'enthalpie d'atomisation en bon accord avec celle que est consignée dans la Réf. [15], (ii) la contribution enthalpique à l'enthalpie de liaison de l'ensemble (C–N, C=N) tout à fait compatible avec les résultats précédemment obtenus au laboratoire [7,24].

En ce qui concerne l'énergie de conjugaison théorique, nous avons utilisé le jeu de paramètres antérieurement déterminés par l'un de nous (R.S.) à partir de la molécule de pyridine et qui lui a permis de calculer l'énergie de conjugaison théorique de la pyrimidine [24] et de la cytosine [25].

$$\alpha_{C-(N)} = \alpha$$

$$\alpha_N = \alpha + 0,250\beta_0 \quad \beta_{C-N} = 1,315\beta_0$$

(β_0 est l'intégrale de recouvrement dans la molécule de benzène et a, pour valeur absolue, 131,7 kJ mol⁻¹).

La valeur expérimentale trouvée pour l'énergie de conjugaison (361 kJ mol⁻¹) est, comme nous l'avons dit, tout à fait compatible avec la valeur théorique (356 kJ mol⁻¹).

4.2. Enthalpie de formation à l'état gazeux

A partir de l'enthalpie molaire de combustion retenue et de l'enthalpie molaire de sublimation, il est possible de déterminer l'enthalpie molaire de formation de la molécule d'acridine à l'état gazeux. Celle-ci est égale à ($292,6 \pm 6,7$) kJ mol⁻¹. Nous avons utilisé cette valeur dans le calcul de l'enthalpie d'atomisation expérimentale de la molécule d'acridine.

4.3. Enthalpie d'atomisation

L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, T) → atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental, T).

A partir de l'enthalpie de formation de la molécule d'acridine à l'état gazeux et de celle des différents constituants C, H et N que l'on emprunte aux tables [26] et qui valent respectivement: $(716,67 \pm 0,44)$ kJ mol⁻¹, $(217,997 \pm 0,006)$ kJ mol⁻¹ et $(472,68 \pm 0,40)$ kJ mol⁻¹, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale. En effet, pour la molécule d'acridine C₁₃H₉N, $\Delta_{a,exp}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 13[\Delta_rH_m^\circ\text{C}(g,298,15 \text{ K})] + 9[\Delta_rH_m^\circ\text{H}(g,298,15 \text{ K})] + [\Delta_rH_m^\circ\text{N}(g,298,15 \text{ K})] - [\Delta_rH_m^\circ\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}(g,298,15 \text{ K})]$.

Nous trouvons $\Delta_{a,exp}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (11459 \pm 7)$ kJ mol⁻¹, valeur identique à celle qui a été précédemment obtenue par McEachern et al. [15]: (11459 ± 7) kJ mol⁻¹.

La molécule d'acridine est aromatique et comporte un ensemble de deux liaisons (C–N, C=N) qu'il est difficile de départager. Pour déterminer l'enthalpie liée à cet ensemble, nous avons utilisé la valeur trouvée de $\Delta_{a,exp}H_m^\circ(298,15 \text{ K})$. En effet, on sait que l'enthalpie molaire d'atomisation est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires, compte tenu des facteurs de stabilisation et de destabilisation. Ainsi, dans le cas présent, pour calculer $H(\text{C–N}, \text{C=N})$, il faut retrancher de $\Delta_{a,exp}H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ la part énergétique des différentes liaisons C–C (en tenant compte des facteurs de stabilisation et de destabilisation). Pour déterminer cette part, nous avons utilisé le procédé indiqué dans la Réf. [4] qui conduit à la relation suivante: $H_{rs}/\text{kJ mol}^{-1} = 342,6 + 246,0 l_{rs}$. Pour calculer l'enthalpie d'une liaison, ce procédé fait intervenir un paramètre lié à la géométrie de la molécule, l'indice de liaison l_{rs} (entre deux atomes directement liés r et s), obtenu à partir du calcul théorique de l'énergie de conjugaison et que nous consignons dans la Fig. 1. Quant à $H(\text{C}_b\text{–H})$, nous avons utilisé la valeur $415,88$ kJ mol⁻¹ [27]. Nous trouvons pour l'ensemble (C–N, C=N) la valeur $913,5$ kJ mol⁻¹ qui est tout à fait compatible avec les résultats précédemment obtenus au laboratoire pour ce même type de liaison $924,2$ kJ mol⁻¹ [27] $902,2$ kJ mol⁻¹ [25,27], et ceux de McEachern et al. [15] ($886,2$ à $919,6$ kJ mol⁻¹ selon la systématique utilisée).

4.4. Notes

(1) La masse molaire de l'acridine de formule C₁₃H₉N a été calculée à partir des masses atomiques de 1991 [28]. Elle est égale à $179,22$ g mol⁻¹.

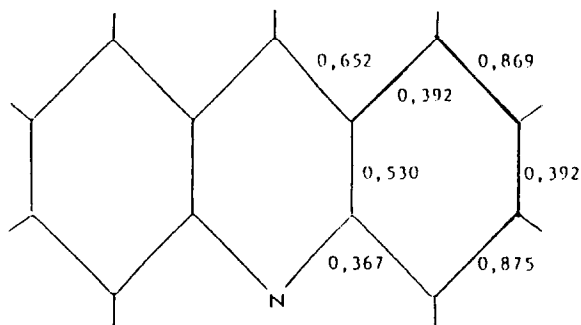


Fig. 1. Indices des liaisons carbone-carbone dans la molécule d'acridine.

(2) L'incertitude qui accompagne nos valeurs expérimentales représente l'écart moyen, $\sigma_m = \pm \{(x - x_0)^2/n(n-1)\}^{1/2}$, x étant chacune des n valeurs entrant dans le calcul de la moyenne x_0 . Lorsque la valeur expérimentale est fonction de plusieurs variables, l'incertitude calculée tient compte de l'erreur sur chacune de ces variables.

Ce travail, réalisé au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, entre dans le cadre du contrat de coopération scientifique et technologique franco-algérienne (92 DRS/CCST 75).

References

- [1] H.G. Franck et J.W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry. Raw Materials, Processes, Products*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [2] R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* I, 9/10 (1979) 434.
- [3] (a) R. Sabbah et I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1987) 392. (b) R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128 (1991) 350.
- [4] R. Sabbah, L. El Watik et C. Minadakis, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II*, 307 (1988) 239.
- [5] R. Sabbah et L. El Watik, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1988) 626.
- [6] R. Sabbah et L. El Watik, *Thermochim. Acta*, 138 (1989) 241.
- [7] R. Sabbah et L. El Watik, *Thermochim. Acta*, 176 (1991) 163.
- [8] L. El Watik et R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128 (1991) 344.
- [9] R. Sabbah et L. El Watik, *Can. J. Chem.*, 70 (1992) 24.
- [10] R. Sabbah et L. El Watik, *Thermochim. Acta*, 197 (1992) 381.
- [11] R. Sabbah et O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, 317 (1993) 575.
- [12] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- [13] (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929. (b) R. Sabbah et L. El Watik, *J. Therm. Anal.*, 36 (1990) 2299.
- [14] D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley, New York, 1969.
- [15] D.M. McEachern, O. Sandoval et J.C. Iniguez, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 299.
- [16] W.V. Steele, R.D. Chirico, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, B.K. Smith et B.E. Gammon, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989) 81.
- [17] (a) R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117. (b) R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- [18] E.S. Domalski et E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 (1990) 881.
- [19] (a) D.C. Phillips, F.R. Ahmed et W.H. Barnes, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 365. (b) D.C. Phillips, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 237. (c) R.D. Lowde, D.C. Phillips et R.G. Wood, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 553.
- [20] R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- [21] G.W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
- [22] R. Sabbah et A. Julg, 4ème Conf. Int. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier, France, Vol. 1, 1975, p. 121.
- [23] J.B. Pedley, R.D. Naylor et S.P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2nd éd., Chapman and Hall, New York, 1986.
- [24] M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- [25] R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 35 (1980) 73.
- [26] Report of Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics, 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- [27] R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- [28] Atomic weights of the elements 1991, *Pure Appl. Chem.*, 64 (1992) 1519.