

## Energétique des liaisons intermoléculaires dans les molécules de benzoxazole et de benzothiazole

Raphaël Sabbah\*, Raphaël Hevia

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. 26, rue du 141ème RIA, F-13331 – Marseille, Cedex 03, France

Received 1 December 1997; received in revised form 2 December 1997; accepted 8 January 1998

### Abstract

A thermochemical study of benzoxazole and benzothiazole was carried out by sublimation calorimetry (using a Tian–Calvet calorimeter equipped with a Knudsen effusion cell) and differential thermal analysis (DTA).

- $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^0$  (298.15 K) =  $(69.48 \pm 0.44)$  kJ mol<sup>-1</sup> for benzoxazole and  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^0$  (298.15 K) =  $(60.92 \pm 0.52)$  kJ mol<sup>-1</sup> for benzothiazole.
- $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = (15.92 \pm 0.15)$  and  $(11.95 \pm 0.08)$  kJ mol<sup>-1</sup> for benzoxazole and benzothiazole, respectively.
- $T_{\text{triple point}} = (302.90 \pm 0.01)$  and  $(275.53 \pm 0.10)$  K for benzoxazole and benzothiazole, respectively.

These experimental results allowed us to determine qualitatively and quantitatively the intermolecular interactions and to discuss the relative stability of the two molecules. A study of the relative stability of some related compounds has also been realized. © 1998 Elsevier Science B.V.

**Keywords:** Benzoxazole; Benzothiazole; Enthalpy of sublimation; Vaporization; Fusion; Intermolecular bonds

### Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié les deux molécules de benzoxazole et de benzothiazole par calorimétrie de sublimation (à l'aide d'un calorimètre Tian–Calvet auquel a été associée une cellule d'effusion de Knudsen) et par analyse thermique différentielle (ATD).

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants:

- $\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}^0$  (298,15 K) =  $(69,48 \pm 0,44)$  kJ mol<sup>-1</sup> pour le benzoxazole et  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^0$  (298,15 K) =  $(60,92 \pm 0,52)$  kJ mol<sup>-1</sup> pour le benzothiazole.
- $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = (15,92 \pm 0,15)$  et  $(11,95 \pm 0,08)$  kJ mol<sup>-1</sup> respectivement pour les molécules de benzoxazole et de benzothiazole.
- $T_{\text{point triple}} = (302,90 \pm 0,01)$  et  $(275,53 \pm 0,10)$  K respectivement pour les molécules de benzoxazole et de benzothiazole.

Ils ont permis de déterminer qualitativement et quantitativement les interactions intermoléculaires et de discuter de la stabilité relative des deux molécules. Une étude de la stabilité relative de molécules apparentées a aussi été réalisée.

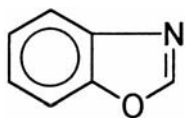
**Mots clés:** Benzoxazole; Benzothiazole; Enthalpie de sublimations; De vaporisation; De fusion; Liaisons intermoléculaires

\*Corresponding author. Tel.: 00 33 4 91 28 20 62; fax: 00 33 4 91 50 38 29; e-mail: raphael.sabbah@ctm.cnrs.mrs.fr

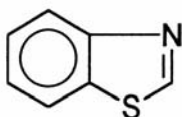
## 1. Introduction

Sur le plan industriel, les actions d'hydrodénitrogénéation (HDN) d'hydrodésoxygénation (HDO) et d'hydrodésulfuration (HDS) des produits pétroliers visent l'obtention de combustibles liquides ayant un indice d'octane élevé tout en essayant de diminuer la pollution atmosphérique.

A côté des diverses et multiples études réalisées à ce sujet, il est apparu utile de connaître avec précision les fonctions thermodynamiques de certaines molécules telles que le benzoxazole et le benzothiazole renfermant N et O dans la première et N et S dans la seconde. C'est ainsi que, dans un premier temps, nous avons déterminé l'enthalpie de sublimation de ces deux substances. Ce travail nous a aussi permis de confirmer les seules valeurs de cette fonction thermodynamique que l'on trouve dans la référence [1], de déterminer qualitativement et quantitativement les interactions intermoléculaires et de discuter de la stabilité relative des deux molécules. Une étude de la stabilité relative de quelques molécules apparentées a aussi été réalisée.



benzoxazole



benzothiazole

## 2. Partie Expérimentale

### 2.1. Produits

Le benzoxazole est un produit Aldrich de pureté égale à 98%; le benzothiazole est un produit Lancaster de pureté égale à 97%. Tous deux ont été repurifiés, le premier, solide à température ambiante, à partir de trois sublimations successives réalisées à 313 K sous une pression résiduelle inférieure à 1 Pa, le second, liquide à température ambiante, à partir de quatre distillations fractionnées sur colonne à bande tournante Büchi ( $T_{\text{éb}} = 403$  K sous 70 Pa). Le degré de pureté des échantillons ainsi purifiés est consigné dans le Tableau 1.

Tableau 1

Analyse thermique différentielle des substances étudiées

Substance	degré de pureté (mol%)	$\Delta_{\text{fus}}H_m$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$T_{\text{pt}}$ (K)
Benzoxazole	99,92±0,01	15,92±0,15	302,90±0,01
benzothiazole	99,63±0,02	11,95±0,08	275,53±0,10

### 2.2. Appareillages, techniques et modes opératoires

#### 2.2.1. Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé les deux versions 'basse température' BT-1 et BT-2 de l'analyseur thermique différentiel et les cellules expérimentales en verre décrites dans la référence [2]. La version BT-2 a été précédemment décrite dans la référence [2](c,d). Dans la version BT-1, la résistance chauffante, à spires jointives bobinée autour du four, est de 75  $\Omega$ . Autour de cette résistance se trouve une canalisation en cuivre dans laquelle circule de l'éthanol refroidi à 253 K par un cryostat solidaire de l'analyseur thermique. L'ensemble four, résistance chauffante et canalisation est logé à l'intérieur d'un récipient métallique fermé et isolé de l'extérieur par de la laine de roche. Le repérage de la température du four en liaison avec sa régulation se fait à l'aide d'une sonde thermométrique en iridium de 100  $\Omega$  à 273,15 K.

L'étalonnage en température et en énergie de l'analyseur thermique BT-1 a été réalisé à partir d'échantillons rigoureusement purs d'hexafluorobenzène, d'oxyde de diphenyle, de 1,8-octanediol et de 1,9-nonanediol dont l'enthalpie de fusion et la température du point triple (comprise entre 278 et 333 K) sont bien connues dans la littérature [3,4]. Pour chaque substance analysée ont été déterminés, un coefficient  $k=Q/S$ ,  $S$  étant l'aire correspondant à la quantité de chaleur  $Q$  mise en jeu par la fusion d'une masse  $m$  de substance dont on connaît l'enthalpie molaire de fusion et un second  $k'=T_0$  (littérature)/ $T_0$  (expérimental),  $T_0$  étant la température du point triple. Ces coefficients sont fonction de la température.  $k=f(T_0)$  est représentée par la relation:

$$k/\text{J}\mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1} = 1,6185 \times 10^{-8}(T_0/\text{K})^2 - 1,0086 \times 10^{-5}(T_0/\text{K}) + 1,7601 \times 10^{-3}$$

Quant à l'étalonnage en température et en énergie de l'analyseur thermique BT-2, celui-ci a été précédem-

ment réalisé au laboratoire et les résultats sont consignés dans la référence [2](d).

Dans toutes nos expériences: (i) la vitesse de montée en température du four a été de  $0,2 \text{ K min}^{-1}$ ; (ii) la masse de substance utilisée a été d'environ 100 mg, déterminée par double pesée à l'aide d'une balance 'Mettler', type M5, sensible au  $\mu\text{g}$  et dont l'exactitude des pesées est de  $\pm 2 \mu\text{g}$ ; (iii) la préparation des échantillons et leur mise en container ont été conduites de la façon décrite dans la référence [2].

La mesure des températures a été faite à l'aide de deux thermocouples (thermocoax, type 2ABI 15), l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence (alumine- $\alpha$ ). La différence entre les f.e.m. délivrées par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, sensibilité  $100 \mu\text{V}$  pleine échelle. Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément à un enregistreur Sefram, type Gépérac, pour le visualiser, et à un multimètre Keithley, modèle 175, pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley modèle 196, sensibilité  $300 \text{ mV}$  (résolution  $100 \text{ nV}$ ) est utilisé pour mesurer la f.e.m. correspondant à la température de l'échantillon. Les données issues de ces deux multimètres sont envoyées vers un ordinateur en vue de leur traitement à l'aide d'un programme écrit et mis au point au laboratoire. En appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron et la loi de Raoult, ce programme permet de déterminer la pureté de l'échantillon, son enthalpie de fusion ainsi que la température de son point triple.

### 2.2.2. Calorimétrie de sublimation

Nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet (sensibilité  $0,0621 \text{ V W}^{-1}$ ) associé à un montage différentiel doté de cellules d'effusion de Knudsen pour déterminer les enthalpies de sublimation de nos composés. L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après chaque série d'expériences. Le mode opératoire a été décrit dans la référence [5]. Précisons que:

(i) le signal issu du calorimètre est amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147, sensibilité  $100 \mu\text{V}$  pleine échelle, puis digitalisé par un multimètre numérique Keithley modèle 175 et enregistré sur un enregistreur potentiométrique, Sefram, modèle Servotrace;

(ii) toutes nos expériences ont été réalisées à  $298,15 \text{ K}$ . Par ailleurs, compte tenu des faibles pressions de vapeur saturante à  $298,15 \text{ K}$  de nos composés (benzoxazole:  $50 \text{ Pa}$ , benzothiazole:  $10 \text{ Pa}$ ), nous avons admis l'identité  $\Delta_{\text{sub}}H_m(298,15 \text{ K}) \equiv \Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K})$ ;

(iii) le diamètre du trou d'effusion, pratiqué dans un joint en téflon de  $0,2 \text{ mm}$  d'épaisseur est égal à  $0,1 \text{ mm}$  dans le cas du benzoxazole et à  $0,3 \text{ mm}$  dans le cas du benzothiazole.

(iv) l'ouverture et la fermeture de l'orifice d'effusion des cellules sont pilotées par l'ordinateur;

(v) toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance 'Mettler', type UM3, équipée d'un jeu de poids étalonnés par le N.I.S.T. Sa portée est de  $3 \text{ g}$  et sa sensibilité de  $0,1 \mu\text{g}$ . L'erreur commise avec cette balance sur une pesée de quelques milligrammes est de l'ordre de  $\pm 0,2 \mu\text{g}$ .

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide de l'ordinateur et d'un programme conçu et mis au point au laboratoire. Il permet, entre autres, de déterminer l'aire des thermogrammes et, à partir du coefficient d'étalonnage, l'enthalpie de sublimation de nos composés à la température de l'expérience  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(T)$  (ici  $T=298,15 \text{ K}$ ).

## 3. Résultats

### 3.1. Analyse thermique différentielle

Elle nous a permis de déterminer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion des substances étudiées. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

En ce qui concerne le benzoxazole, les valeurs de la température du point triple et de l'enthalpie de fusion sont en accord avec celles de la référence [1]. ( $T_{\text{pt}}=302,51 \text{ K}$  et  $\Delta_{\text{fus}}H_m=16,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Il en est de même pour le benzothiazole; les deux valeurs de la température du point triple et de l'enthalpie de fusion consignées dans les références [1,6] sont compatibles entre elles et avec nos valeurs ( $T_{\text{pt}}=275,65 \text{ K}$  [1],  $275,60 \text{ K}$  [6],  $\Delta_{\text{fus}}H_m=12,59 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1],  $12,78 \text{ kJ mol}^{-1}$  [6]).

Tableau 2  
Sublimation du benzoxazole

<i>m</i> (mg)	$\Delta_{\text{sub}}H_m$ (298,15 K) (kJ mol <sup>-1</sup> )
16,145	70,75
49,130	68,33
45,175	68,17
10,050	70,25
37,575	69,63
42,140	70,82
30,095	68,42

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15\text{ K})=(69,48\pm 0,44)\text{ kJ mol}^{-1}.$$

Tableau 3  
Vaporisation du benzothiazole

<i>m</i> (mg)	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (298,15 K) (kJ mol <sup>-1</sup> )
19,895	62,81
14,965	61,14
21,040	59,81
13,210	60,46
7,050	60,37

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^0(298,15\text{ K})=(60,92\pm 0,52)\text{ kJ mol}^{-1}.$$

### 3.2. Calorimétrie de sublimation ou vaporisation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3. Ils sont en bon accord avec les résultats consignés dans la référence [1] [ $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15\text{ K})=(69,49\pm 0,01)\text{ kJ mol}^{-1}$ ] pour le benzoxazole et  $\Delta_{\text{vap}}H_m^0(298,15\text{ K})=(60,14\pm 0,03)\text{ kJ mol}^{-1}$  pour le benzothiazole]

Dans le présent travail, l'incertitude qui accompagne les résultats expérimentaux représente l'écart moyen  $\sigma_m = \pm \{ \sum (x - x_0)^2 / n(n-1) \}^{1/2}$ ,  $x$  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.

## 4. Discussion

### 4.1. Énergétique intermoléculaire dans les molécules étudiées

Dans un premier temps et afin d'opérer sur les enthalpies de sublimation, nous avons calculé cette

grandeur thermodynamique dans le cas du benzothiazole, liquide à 298,15 K. Pour ce faire, nous avons, en première approximation, appliqué la relation suivante:

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15\text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m^0(298,15\text{ K}) + \Delta_{\text{fus}}H_m(298,15\text{ K}) \quad (1)$$

La valeur de  $\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15\text{ K})$  a été déterminée à partir de  $\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$  en utilisant la règle de Sidgwick [7]:

$$\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15\text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}}) - 0,055(T_{\text{fus}} - 298,15\text{ K}) \quad (2)$$

Nous trouvons  $\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15\text{ K}) = 13,20\text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15\text{ K}) = 74,12\text{ kJ mol}^{-1}$ .

On sait que l'enthalpie de sublimation d'une molécule est fonction des forces intermoléculaires qui règnent dans l'édifice cristallin. Pour départager l'énergétique des forces de dispersion de celle qui est due aux forces associées aux dipôles, une façon simple, déjà utilisée dans de précédents travaux issus du laboratoire [4,8–13], consiste à comparer les enthalpies de sublimation à 298,15 K des molécules qui nous intéressent à celle de la molécule d'hydrocarbure isoélectronique (dans notre cas: l'indène). En effet, la part énergétique due aux forces de dispersion dans les molécules étudiées dans ce travail est considérée comme étant très proche de l'enthalpie de sublimation de l'indène. Cette molécule étant liquide à 298,15 K, nous avons opéré comme pour le benzothiazole pour déterminer la valeur de son enthalpie de sublimation à cette température. En conséquence, nous avons emprunté à la référence [14] la valeur de son enthalpie de vaporisation à 298,15 K (52,90 kJ mol<sup>-1</sup>) et à la référence [15] celle de son enthalpie de fusion à 271,7 K (10,2 kJ mol<sup>-1</sup>). Nous trouvons  $\Delta_{\text{sub}}H_m(298,15\text{ K}) = 64,56\text{ kJ mol}^{-1}$ . Il s'en suit que la part énergétique des forces dipolaires dans le cas du benzoxazole et du benzothiazole est respectivement égale à 4,92 et 9,56 kJ mol<sup>-1</sup>.

Il ressort de l'analyse des résultats de l'ATD des molécules étudiées dans ce travail que le benzoxazole possède la valeur la plus élevée aussi bien pour la température du point triple que pour l'enthalpie de fusion exprimée en kJ g<sup>-1</sup> (benzoxazole: 0,134, benzothiazole: 0,088). En conséquence, des deux molécules, le benzoxazole serait la plus stable. Cette observation est confirmée par la comparaison des

valeurs de l'enthalpie de sublimation de ces molécules exprimées en  $\text{kJ g}^{-1}$  (benzoxazole: 0,583, benzothiazole: 0,548).

#### 4.2. Etude de quelques molécules apparentées

Nous avons été amenés à comparer entre elles les valeurs de l'enthalpie de sublimation des molécules d'imidazole et de benzimidazole, d'oxazole et de benzoxazole, de thiazole et de benzothiazole. L'enthalpie de sublimation de l'imidazole ( $74,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a été empruntée à la référence [16], celle du benzimidazole ( $94,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) à la référence [17]. Quant à l'enthalpie de sublimation du thiazole, liquide à  $298,15 \text{ K}$ , elle a été calculée en utilisant la relation (1), les valeurs  $\Delta_{\text{vap}}H_m^0(348 \text{ K}) = 39,02 \text{ kJ mol}^{-1}$  [18] et  $\Delta_{\text{fus}}H_m(239,48 \text{ K}) = 9,59 \text{ kJ mol}^{-1}$  [19] ramenées à  $298,15 \text{ K}$  à l'aide de la relation (2) pour  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  et de la relation (3) pour  $\Delta_{\text{vap}}H_m^0$ .

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m^0(T) - 0,055(298,15 - T) \quad (3)$$

Nous trouvons  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K}) = 54,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

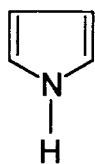
La différence entre les valeurs de l'enthalpie de sublimation dans le cas du couple imidazole-benzimidazole est égale à  $19,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , celle dans le cas du couple thiazole-benzothiazole à  $19,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Comme on peut le constater cette différence est constante. Nous l'avons prise égale à la moyenne des deux valeurs obtenues, soit  $19,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Pour le couple oxazole-benzoxazole, la valeur de l'enthalpie de fusion de l'oxazole reste à ce jour inconnue. Nous nous sommes proposés de la déterminer en utilisant le résultat précédent, la valeur de l'enthalpie de sublimation du benzoxazole à  $298,15 \text{ K}$  et celle de vaporisation de l'oxazole à  $298,15 \text{ K}$  ( $32,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ , [20]). En utilisant la relation (1) nous trouvons pour  $\Delta_{\text{fus}}H_m(298,15 \text{ K})$  la valeur  $17,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ne connaissant pas la tempéra-

ture de fusion de ce composé, nous n'avons pas pu ramener la valeur précédente à cette température.

La comparaison des valeurs de l'enthalpie de sublimation à  $298,15 \text{ K}$  des molécules d'imidazole, d'oxazole et de thiazole, d'une part, et de celles des molécules de benzimidazole, de benzoxazole et de benzothiazole, d'autre part, montre que du point de vue de la stabilité décroissante dans le réseau cristallin ces molécules se placent dans l'ordre imidazole, thiazole, oxazole et benzimidazole, benzothiazole, benzoxazole. La même constatation est faite en opérant, de la même façon, avec les molécules de pyrrole ( $55,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), de furane ( $37,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et de thiophène ( $43,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), d'une part, et d'indole ( $69,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), de 2,3-benzofurane ( $61,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et de 2,3-benzothiophène ( $65,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), d'autre part (les valeurs de l'enthalpie de sublimation indiquées entre parenthèses ont été empruntées aux références [14,21] respectivement pour l'indole et le 2,3-benzothiophène, calculées à partir des valeurs des enthalpies de vaporisation et de fusion empruntées aux références [14,18,22] après les avoir ramenées, si nécessaire, à  $298,15 \text{ K}$  en utilisant les relations (1), (2) et (3) ou déterminées selon la méthode incrémentale indiquée dans la référence [23]). Comme on peut le constater, l'accroissement d'un noyau benzénique aux hétérocycles pentagonaux ne semble pas affecter l'ordre de stabilité. Par ailleurs, cette comparaison met en évidence une augmentation de la valeur de  $\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298,15 \text{ K})$ , donc de l'énergie réticulaire, lorsqu'un groupement CH est remplacé par un atome N.

La comparaison précédente fait ressortir un lien existant entre les valeurs de l'enthalpie de sublimation et l'électronégativité de l'hétéroatome autre que l'atome N commun à tous les cycles pentagonaux. En effet, on remarque une diminution de la valeur de l'enthalpie de sublimation au fur et à mesure que croît l'électronégativité de l'hétéroatome.



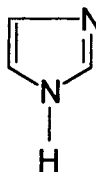
pyrrole



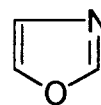
furane



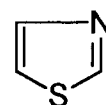
thiophène



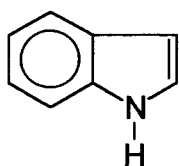
imidazole



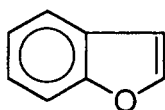
oxazole



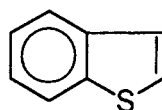
thiazole



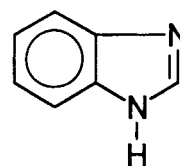
2,3-benzopyrrole



2,3- benzofurane



2,3-benzothiophène



benzimidazole

## 5. Remarque

Les masses molaires du benzoxazole ( $C_7H_5NO$ ) et du benzothiazole ( $C_7H_5NS$ ) ont été déterminées à partir du tableau des masses atomiques de 1993 [24]; les températures des points triples ont été définies par rapport à l'EIT-90.

## References

- [1] W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 499.
- [2] (a) R. Sabbah, L. El Watik, *J. Therm. Anal.* 36 (1990) 2291.  
(b) R. Sabbah, I. Antipine, *J. Therm. Anal.* 32 (1987) 1929.  
(c) P. Knauth, R. Sabbah, *J. Therm. Anal.* 36 (1990) 969.  
(d) Z.C. Tan, R. Sabbah, *J. Therm. Anal.* 41 (1994) 1577.
- [3] A.J. Head, R. Sabbah, in: K.N. Marsh (Ed.), *IUPAC – Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell, Oxford, 1987, Ch. 9.
- [4] P. Knauth, R. Sabbah, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 731.
- [5] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten, L. Davy, *Thermochim. Acta* 115 (1987) 153.
- [6] P. Goursot, E.F. Westrum Jr., *C. R. Acad. Sci., Sér. C* 266 (1968) 1267.
- [7] T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworths, London, 1958.
- [8] R. Sabbah, M.E. Da Silva Eusébio, *Can. J. Chem.*, sous presse.
- [9] (a) R. Sabbah, M. Gouali, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 500. (b) R. Sabbah, M. Gouali, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 1651.
- [10] R. Sabbah, O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris* 317 (1993) 575.
- [11] R. Sabbah, E.N.L.E. Buluku, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 481.
- [12] P. Knauth, R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5 (1988) 834.
- [13] S. Skoulika, R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 61 (1983) 203.
- [14] J.B. Pedley, R.D. Naylor, P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2nd ed., Chapman at Hall, New York, 1986.
- [15] D.R. Stull, G.C. Sinke, R.A. Mc Donald, W.E. Hatton, D.L. Hildenbrand, *Pure Appl. Chem.* 2 (1961) 315.
- [16] R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 41 (1980) 33.
- [17] R. Sabbah, R. Hevia, D. Tabet, sous presse *Thermochim. Acta*.
- [18] R.M. Stephenson, S. Malanovski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1987.
- [19] P. Goursot, E.F. Westrum Jr., *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* 266 (1968) 590.
- [20] D.G. Mc Cornick, W.S. Hamilton, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 275.
- [21] R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1979, I-434.
- [22] D.R. Stull, E.F. Westrum Jr., G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- [23] J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 927.
- [24] Atomic weights of the elements 1993, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 2423.