

## Energétique des liaisons intramoléculaires dans les molécules de phthalazine, de quinazoline et de quinoxaline

Raphaël Sabbah<sup>\*</sup>, Djamel Tabet<sup>1</sup>, M. Ermelinda S. Eusébio<sup>2</sup>

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

Received 10 December 1997; accepted 23 January 1998

---

### Abstract

The present work is concerned with a thermochemical study of phthalazine, quinazoline, quinoxaline carried out by combustion calorimetry of small amount of substance (a few milligrams) using a CRMT rocking calorimeter equipped with a microbomb.

This study enables us to determine the enthalpy of combustion and of formation of the three compounds in the condensed state. Using the previously obtained values of sublimation enthalpy [2], we could calculate the values of their enthalpy of formation in the gaseous phase. All these experimental values enable us to:

- determine their resonance energy,
- discuss the relative stability of the three molecules,
- propose energy contributions for C–N and N–N bonds.

© 1998 Elsevier Science B.V.

*Keywords:* Thermochemistry; Phthalazine; Quinazoline; Quinoxaline; Enthalpy of combustion; Enthalpy of formation; Enthalpy of intramolecular bonds; Resonance energy

### Résumé

Dans le présent travail, nous avons poursuivi l'étude des molécules de phthalazine, de quinazoline et de quinoxaline par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance à l'aide d'un calorimètre CRMT basculant équipé d'une microbombe.

Cette étude nous a permis de déterminer leurs enthalpies de combustion et de formation à l'état condensé. En utilisant les valeurs des enthalpies de sublimation, précédemment déterminées [2], nous avons pu calculer les valeurs de leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Toutes ces données expérimentales nous ont permis de:

- déterminer leur énergie de conjugaison,
- préciser la stabilité relative des trois molécules étudiées,
- proposer des contributions énergétiques pour les liaisons carbone-azote et azote-azote.

---

<sup>\*</sup>auteur à qui adresser toute correspondance. Tél.: 00 33 4 91 28 20 62; fax: 00 33 4 91 50 38 29; e-mail: raphael.sabbah@ctm.cnrs-mrs.fr

<sup>1</sup>Stagiaire préparant un magistère dans le cadre d'un contrat de coopération scientifique et technique franco-algérienne.

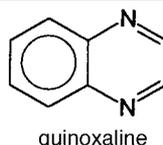
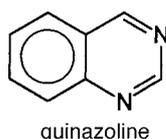
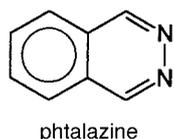
<sup>2</sup>Professeur auxiliaire au Département de Chimie de l'Université de Coimbra (Portugal) en stage postdoctoral au laboratoire.

*Mots clés:* Thermochimie; Phtalazine; Quinazoline; Quinoxaline; Enthalpies de combustion; de formation; de liaison intramoléculaire; Énergie de conjugaison.

## 1. Introduction

Les données thermochimiques nécessaires à la compréhension de la structure des carburants, à leur stabilité, à la résolution de problèmes tels que la dénitrification des produits pétroliers font souvent défaut dans la littérature.

Poursuivant l'étude thermodynamique des composés hétérocycliques azotés entreprise au laboratoire ces dernières années, nous nous sommes intéressés à quelques diazines: phtalazine, quinazoline et quinoxaline. Ces composés qui ne trouvaient pas d'applications pratiques en dehors de leur utilisation comme colorants, connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt. En effet, ils sont utilisés dans les préparations pharmaceutiques à l'instar de la cinnoline (quatrième isomère) utilisée dans la synthèse des remèdes anti-paludéens [1]. Vu son instabilité, la cinnoline n'a pas pu être étudiée.



Dans une précédente publication, nous avons con- signé les résultats expérimentaux et leur interprétation obtenus de l'étude des trois molécules ci-dessus mentionnées par calorimétrie de sublimation et par analyse thermique différentielle [2]. Nous complétons ici cette étude par calorimétrie de combustion de façon à pouvoir déterminer leur énergie de conjugaison et leur enthalpie d'atomisation afin de dégager le lien existant entre les grandeurs énergétiques et la structure qui est l'un des buts poursuivis dans le cadre de notre thème « énergétique des liaisons inter- et intramoléculaires dans les substances organiques ».

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Produits

La phtalazine, la quinazoline et la quinoxaline sont des produits Aldrich de pureté respectivement égale à

98, 99 et 99%. La phtalazine a été repurifiée par recristallisation dans l'éthanol absolu; le produit, ainsi obtenu, a été sublimé à 353 K sous une pression résiduelle de 1,3 Pa. La quinazoline et la quinoxaline ont été repurifiées par plusieurs sublimations succes- sives sous une pression résiduelle de 1,3 Pa respecti- vement à 308 et 293 K. Nous avons pris la précaution de manipuler et de stocker les substances à l'abri de la lumière en atmosphère inerte.

Le degré de pureté des produits ainsi purifiés a été déterminé par analyse thermique différentielle en utilisant l'appareillage et le mode opératoire signalés dans la référence [3]. Nous avons trouvé comme degré de pureté  $(99,93 \pm 0,01)$ ,  $(99,93 \pm 0,01)$  et  $(99,92 \pm 0,01)$  mol% respectivement pour la phtala- zine, la quinazoline et la quinoxaline.

### 2.2. Calorimétrie de combustion

Les enthalpies de combustion de nos composés ont été déterminées en utilisant un calorimètre isotherme, à flux thermique, monopile, basculant, CRMT (sensi- bilité:  $0,0623 \text{ V W}^{-1}$ ) équipé d'une microbombe en acier inoxydable (Superimphy 625) de volume interne égal à 43,1 ou 43,3  $\text{cm}^3$  à la température ambiante suivant la substance étudiée.

Le signal issu du calorimètre est amplifié par un microvoltmètre électronique AOIP, modèle EVA, sensi- bilité 100 mV pleine échelle, avant son envoi simultané sur un intégrateur électronique, conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, qui détermine l'aire des thermogrammes  $dQ/dt=f(t)$ , et sur un enregistreur potentiométrique (Sefram, modèle Servotrace) qui le visualise.

La rotation du calorimètre suivant plusieurs plans permet à toutes les génératrices de la bombe d'être lavées par 1  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée placée en son fond.

Comme indiqué dans la référence [4], les substances à étudier sont mises sous forme de pastilles. A cet effet, nous avons utilisé un ensemble piston-moule façonné dans un acier trempé, ce qui a pour effet d'éviter l'entraînement dans les pastilles de traces de métal et d'augmenter ainsi la qualité des résultats. La forte pression de vapeur saturante de nos substances [2] nous a contraints à les placer dans des sachets en polyéthène scellés confectionnés par nos soins à partir d'un film de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette mesure a été suffisante pour freiner toute perte de substance par diffusion à travers le polyéthène dans le cas de la phtalazine et de la quinazoline. Elle ne l'a pas été dans le cas de la quinoxaline pour laquelle des corrections de masse de substance réellement brûlée ont été nécessaires au calcul de l'énergie de combustion. Pour cela, nous avons déterminé avec exactitude la vitesse de diffusion de la substance à travers les sachets en fonction du temps ( $(5,57 \pm 0,39)10^{-4} \text{ mg min}^{-1}$ ) à partir de la courbe  $\Delta m = f(t)$ .

Les pesées ont été effectuées sur une microbalance "Mettler", modèle UM3, équipée d'un jeu de poids étalonnés par le NIST. Sa portée est de 3 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  $\pm 0,2 \mu\text{g}$ . Dans toutes nos pesées, nous avons tenu compte des corrections de poussée de l'air pour calculer les masses réelles.

Une fois garnie, la bombe est remplie d'oxygène sous une pression de 3,04 MPa. L'oxygène N45, utilisé à cet effet, provient de l'Air Liquide et son degré de pureté est supérieur à 99,995% (fraction molaire d'azote  $< 10^{-5}$ ). La durée d'une expérience a toujours été de 120 min à partir du moment de la mise de feu.

Après chaque expérience, nous avons déterminé, dans la phase aqueuse, les concentrations d'acide nitrique par titrage acido-basique en présence de phénolphtaléine avec une solution de soude préalablement titrée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue, et vérifié, à l'aide des tubes de Dräger, l'absence d'oxyde de carbone et d'oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub>) dans la phase gazeuse (sensibilité des tubes  $< 1 \text{ ppm}$  pour CO et  $< 0,1 \text{ ppm}$  pour NO et NO<sub>2</sub>).

### 3. Résultats

Les constantes physiques des substances utilisées dans ce mémoire sont résumées dans le Tableau 1.

#### 3.1. Calorimétrie de combustion

Deux bombes ont été utilisées dans ce travail: les expériences de combustion de la phtalazine, de la quinazoline et une partie de celles avec la quinoxaline ont été réalisées avec la même bombe, le restant des expériences avec la quinoxaline a été effectué avec une seconde bombe. Les résultats obtenus avec cette seconde bombe et consignés dans le Tableau 4 sont accompagnés d'un astérisque. L'équivalent énergétique du système calorimétrique avec la première et la seconde bombe a été déterminé à partir de six combustions d'acide benzoïque, échantillon 39i du NIST pour lequel  $\Delta_c u^0$  (cr, 258,15 K) =  $(-26414 \pm 3) \text{ J g}^{-1}$  [5]. Dans chaque expérience, nous avons utilisé de 16 à 20 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur  $\Delta_c u^0$  (cd, 298,

Tableau 1  
Grandeurs physiques des substances étudiées à 298,15 K

Substance	Formule	$M^a$ $\text{g mol}^{-1}$	$\rho$ $\text{g cm}^{-3}$	$(\partial U/\partial P)_T$ $\text{J g}^{-1} \text{MPa}^{-1}$	$-\Delta_c u$ $\text{J g}^{-1}$
Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,1234	1,32 [18]	0,12 [18]	26414 [5]
Polyéthène	$(\text{CH}_2)_n$	$(14,0269)_n$	0,92 [19]	0,055 [19]	46371 [20]
Coton	$\text{CH}_{1,791} \text{O}_{0,850}$	27,4157	1,50 [18]	0,29 [18]	16399 [6]
Phtalazine	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,279 [15]	0,13 <sup>b</sup>	
Quinazoline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,300 [21]	0,13 <sup>b</sup>	
Quinoxaline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,200 <sup>c</sup>	0,13 <sup>b</sup>	

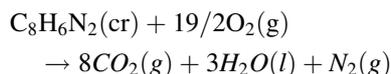
<sup>a</sup> Calculée à partir de la référence [22].

<sup>b</sup> Valeur estimée.

<sup>c</sup> Valeur déterminée au laboratoire.

15 K) =  $(-16399 \pm 23) \text{ J g}^{-1}$  [6]. Nous avons trouvé  $U_{\text{calor}}(1) = (15,515 \pm 0,007) \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $U_{\text{calor}}(2) = (15,437 \pm 0,004) \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Les enthalpies standard de combustion de nos composés concernent la réaction suivante:



et sont calculées, à l'aide de l'ordinateur et d'un programme écrit et mis au point au laboratoire, à partir de nos valeurs expérimentales en tenant compte des corrections dites de Washburn.

La combustion des trois substances dans nos conditions opératoires s'est révélée complète, aucune trace de cendre ne subsistant dans le corps de la bombe et dans le creuset une fois l'expérience terminée et les dosages par tubes colorimétriques de Dräger n'ayant décelé aucune présence de CO dans la phase gazeuse.

Les résultats relatifs à ces manipulations sont résumés dans les Tableaux 2–4.

Nous avons remarqué qu'environ 10 à 17% de l'azote contenu dans nos composés se trouvaient, à l'issue de la combustion, sous forme d'acide nitrique. L'expérience a montré que la quantité d'acide nitreux formé est excessivement faible et peut être négligée.

La comparaison de nos résultats avec les très rares données de la littérature montre un accord satisfaisant. En effet et comme nous pouvons le constater, dans le cas de la phtalazine, notre valeur expérimentale de

l'enthalpie de combustion est en bon accord avec celle de la référence [7]  $[\Delta_c H_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K}) = (-4253,2 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1}]$ . Dans le cas de la quinazoline  $[\Delta_c H_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K}) = (-4172,0 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1}]$  et de la quinoxaline  $[\Delta_c H_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K}) = (-4179,3 \pm 2,4) \text{ kJ mol}^{-1}]$ , l'écart observé est inférieur à 0,3%. Signalons, au passage, que les résultats de la littérature ont été obtenus par calorimétrie de combustion classique et une bombe statique, ce qui n'est pas recommandé dans le cas de l'étude de substances azotées.

### 3.2. Enthalpie de formation à l'état gazeux

En utilisant les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion et de sublimation [2] ainsi que les enthalpies de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ( $(-285,83 \pm 0,042) \text{ kJ mol}^{-1}$  [8]) et  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $(-393,51 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$  [8]), nous avons calculé l'enthalpie molaire standard de formation à l'état gazeux de nos trois substances. Celle-ci est égale à  $(328,4 \pm 3,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $(232,8 \pm 2,7) \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $(231,0 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivement dans le cas de la phtalazine, de la quinazoline et de la quinoxaline.

### 3.3. Enthalpie d'atomisation

A une température donnée, la réaction d'atomisation des diazines étudiées dans ce mémoire s'écrit:

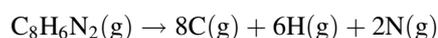


Tableau 2

Combustion de la phtalazine à 298,15 K

$m_{\text{subst}}$ mg	$m_{\text{polyéthène}}$ mg	$m_{\text{coton}}$ mg	$n(\text{HNO}_3)$ $10^{-6} \text{ mol}$	$A$ V s	$-\Delta U$ J	$-W_1$ J	$W_2$ J	$-\Delta_c U_m^0$ $\text{kJ mol}^{-1}$
6,3352	5,9203	0,2143	9,61	31,30383	485,665	278,045	0,935	4246,13
5,6032	6,5671	0,2797	9,63	31,80460	493,435	309,110	0,930	4259,83
5,9325	6,9875	0,3062	10,3	33,78994	524,236	329,038	0,995	4260,49
5,3442	5,6912	0,3155	9,61	28,63329	444,233	269,080	0,897	4243,70
5,8079	6,2729	0,3133	8,74	31,33532	486,154	296,018	0,878	4241,07
6,0519	5,0300	0,3611	9,63	28,22278	437,864	239,168	0,905	4253,61
4,8989	4,5413	0,3191	7,49	24,28651	376,795	215,818	0,727	4257,37
$-\Delta_c U_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 4251,7 \pm 3,0$								
$-\Delta_c H_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 4252,9 \pm 3,0$								
$\Delta_f H_m^0(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 247,3 \pm 3,2$								

$A$  = aire des thermogrammes,  $\Delta U$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$  = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$  = corrections pour passer à l'état de référence.

Tableau 3

Combustion de la quinazoline à 298,15 K

$m_{\text{subst-}}$ mg	$m_{\text{polyéthène}}$ mg	$m_{\text{coton}}$ mg	$n$ (HNO <sub>3</sub> ) 10 <sup>-6</sup> mol	$A$ V s	$-\Delta U$ J	$-W_1$ J	$W_2$ J	$-\Delta_c U_m^0$ kJ mol <sup>-1</sup>
5,8450	5,5787	0,2991	9,09	29,10736	451,588	263,595	0,880	4166,40
5,1266	4,6832	0,2672	7,49	24,86955	385,840	221,546	0,737	4152,22
5,0105	4,5207	0,4051	9,09	24,30911	377,145	216,273	0,825	4157,27
4,4809	4,8635	0,3675	8,02	24,20766	375,571	231,552	0,754	4162,19
5,4624	4,2633	0,3649	4,81	24,40227	378,591	203,678	0,582	4153,67
5,2783	4,1406	0,2946	5,35	23,61609	366,393	196,835	0,603	4166,01
$-\Delta_c U_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 4159,6 ± 2,5								
$-\Delta_c H_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 4160,8 ± 2,5								
$\Delta_f H_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 155,2 ± 2,7								

$A$  = aire des thermogrammes,  $\Delta U$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$  = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$  = corrections pour passer à l'état de référence.

Tableau 4

Combustion de la quinoxaline à 298,15 K

$m_{\text{subst-}}$ mg	$m_{\text{polyéthène}}$ mg	$m_{\text{coton}}$ mg	$n$ (HNO <sub>3</sub> ) 10 <sup>-6</sup> mol	$A$ V s	$-\Delta U$ J	$-W_1$ J	$W_2$ J	$-\Delta_c U_m^0$ kJ mol <sup>-1</sup>
5,7042	9,3874	0,2128	10,2	40,06374	621,572	438,792	1,042	4146,60
4,8113	9,6444	0,3078	9,63	39,19200	608,047	452,267	0,990	4187,17
5,8151	10,8333	0,3225	11,2	44,86784	696,105	507,639	1,151	4192,35
5,6088	10,8713	0,2784	9,09	44,44613	689,562	508,678	1,019	4173,69
4,2248	8,9294	0,2558	8,02	35,68402	553,622	418,259	0,855	4143,64
9,7784*	6,5402	0,2516	26,2	40,33062	622,573	307,245	2,039	4169,84
9,6661*	7,1008	0,2185	22,5	41,73409	644,238	332,684	1,832	4170,26
9,4594*	7,5213	0,2235	21,7	42,62190	657,943	352,255	1,792	4181,23
8,6057*	6,9237	0,2004	21,3	38,91137	600,665	324,180	1,723	4155,40
9,5632*	6,7146	0,2747	22,1	40,33853	622,696	315,707	1,796	4153,48
12,3498*	6,5648	0,2140	30,5	45,70847	705,590	307,769	2,373	4167,47
8,2459*	6,4197	0,2712	21,2	36,76548	567,539	301,982	1,693	4164,72
9,9205*	6,1694	0,2323	23,1	39,39306	608,101	289,743	1,849	4152,35
$-\Delta_c U_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 4166,0 ± 4,2								
$-\Delta_c H_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 4167,2 ± 4,2								
$\Delta_f H_m^0$ (cr, 298,15 K)/kJ mol <sup>-1</sup> = 161,6 ± 4,2								

$A$  = aire des thermogrammes,  $U$  = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$  = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$  = corrections pour passer à l'état de référence.

En conséquence, à 298,15 K, l'enthalpie liée à cette réaction est égale à :

$$\Delta_{a,\text{exp}} H_m^0 = 8\Delta_f H_m^0[C(g)] + 6\Delta_f H_m^0[H(g)] \\ + 2\Delta_f H_m^0[N(g)] - \Delta_f H_m^0[C_8H_6N_2(g)]$$

Les valeurs  $\Delta_{a,\text{exp}} H_m^0$  (298,15 K) de nos substances ont été calculées en utilisant les valeurs  $\Delta_f H_m^0$  (g, 298,15 K) de C, H et N consignées dans la référence [8] et qui valent respectivement (716,67±0,44), (217,997±0,006) et (472,68±0,40) kJ mol<sup>-1</sup>. Elles

sont respectivement égales à (7658,3±3,7) kJ mol<sup>-1</sup>, (7753,9±3,2) kJ mol<sup>-1</sup> et (7755,7±4,6) kJ mol<sup>-1</sup> dans les cas de la phtalazine, de la quinazoline et de la quinoxaline.

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. Energie de conjugaison

L'énergie de conjugaison est la différence entre l'énergie réelle de la molécule et l'énergie qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants. Sur le plan pratique, pour la déterminer, il suffit d'utiliser les enthalpies standard 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 et la seconde nécessite le recours aux systématiques. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé celle de Klages [9] en tenant compte des modifications consignées dans la référence [10]. Toutefois, comme dans cette systématique les contributions relatives aux liaisons N–N et N=N n'existent pas, nous les avons déterminées à partir de l'enthalpie de combustion de la molécule de 1,2- diméthylhydrazine pour la liaison N–N et des molécules de di-N-propyldiazène et de di-N-butyldiazène pour la liaison N=N [11]. Ces contributions valent 135,32 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison N–N et 149,18 kJ mol<sup>-1</sup> pour la liaison N=N. Les valeurs de l'énergie de conjugaison des molécules de phtalazine, de la quinazoline et de la quinoxaline sont respectivement égales à 239,8 kJ mol<sup>-1</sup>, 306,3 kJ mol<sup>-1</sup> et 312,8 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 4.2. Energétique intramoléculaire

Les molécules de quinazoline et de la quinoxaline sont aromatiques et comportent deux ensembles (C<sub>b</sub>–N=C<sub>b</sub>). Pour déterminer l'enthalpie liée à chacun de ces ensembles, nous avons utilisé la valeur de l'enthalpie d'atomisation expérimentale. En effet, on sait qu'elle est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires, compte tenu des facteurs de stabilisation et de déstabilisation. Dans le cas présent, pour calculer  $H(C_b-N=C_b)$ , il suffit de retrancher de  $\Delta_{a,exp}H_m^0$  (298,15 K) la part énergétique des différentes liaisons C<sub>b</sub>–C<sub>b</sub> et C<sub>b</sub>–H précédemment calculée au laboratoire [12] ( $H(C_b-C_b)=504,97$  kJ mol<sup>-1</sup> et  $H(C_b-H)=415,88$  kJ mol<sup>-1</sup>). Nous trouvons pour  $H(C_b-N=C_b)$  la valeur de 861,9 kJ mol<sup>-1</sup> dans le cas de la quinazoline et 862,8 kJ mol<sup>-1</sup> dans celui de la quinoxaline. Comme on peut le constater ces valeurs sont pratiquement les mêmes. Nous avons adopté pour

$H(C_b-N=C_b)$  la valeur moyenne 862,4 kJ mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est compatible avec celles que nous avons précédemment trouvées au laboratoire [12,13] et celles qui sont consignées dans la littérature [14].

La molécule de phtalazine comporte une liaison N–N. Nous avons procédé de la même manière que dans le paragraphe précédent pour déterminer  $H(N-N)$  en adoptant pour  $H(C_b-N)$  la valeur  $862,4/2 = 431,2$  kJ mol<sup>-1</sup>. Nous trouvons  $H(N-N)=260,9$  kJ mol<sup>-1</sup>. Ce résultat qui correspond à une distance interatomique de 1,373 Å [15] est compatible avec la valeur que nous avons trouvée pour cette même liaison dans la molécule de pyrazole ( $H(N-N)=311,20$  kJ mol<sup>-1</sup> pour  $d(N-N)=1,365$  Å [16] et avec celle qui est consignée par Dewar dans son ouvrage (pour une liaison N–N de longueur 1,417 Å dans un hétérocycle conjugué,  $H(N-N) = 222,10$  kJ mol<sup>-1</sup> [17]).

### 4.3. Stabilité relative des molécules étudiées

Si l'on compare entre elles les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux des molécules de phtalazine, de quinazoline et de quinoxaline, on déduit que leur stabilité décroît dans le sens quinoxaline, quinazoline, phtalazine. On retrouve ce résultat en comparant entre elles les valeurs de l'énergie de conjugaison (paragraphe 4.1).

## Remerciements

L'un de nous (M.E.S.E.) remercie la Junta Nacional de Investigaçao Científica e Tecnológica ainsi que la fundação Calouste Gulbenkian pour l'aide matérielle lui ayant permis d'effectuer un stage postdoctoral au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. à Marseille.

## References

- [1] N.J. Leonard, S.N. Boyd, *J. Org. Chem.* 11 (1946) 419.
- [2] R. Sabbah, O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* 317 (1993) 575.
- [3] (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 392; (b) R. Sabbah et L. El Watik, *J. Therm. Anal.*, 36 (1990) 2291; R. Sabbah et R. Hevia, *Thermochim. Acta*, sous presse.

- [4] R. Sabbah, I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1987) 392.
- [5] J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [6] R. Sabbah, M. Coten, *Thermochim. Acta* 49 (1981) 307.
- [7] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1907.
- [8] Report of the Codata Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- [9] G.W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955, Ch. 3.
- [10] R. Sabbah, A. Julg, 4ème Conf. Intern. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier, France, 1 (1975) 121.
- [11] J.B. Pedley, R.D. Naylor et P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2nd edn., Chapman et Hall, New York, 1986.
- [12] R. Sabbah, M. Laffitte, *Thermochim. Acta* 25 (1978) 376.
- [13] R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 35 (1980) 73.
- [14] D.M. McEachern, O. Sandoval, J.C. Iñiguez, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 299.
- [15] C. Huiszoon, B.W. Van de Waal, A.B. Van Egmond, S. Harkema, *Acta Cryst.* B28 (1972) 3415.
- [16] R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 41 (1980) 33.
- [17] M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 381.
- [18] W.D. Good, N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102.
- [19] J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 653.
- [20] S. Skoulika, R. Sabbah, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* 295 (1982) 657.
- [21] C. Huiszoon, *Acta Cryst.* B32 (1976) 998.
- [22] Atomic weights of the elements 1993, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 2423.