

Etude thermodynamique de la phénoxazine et de la phénothiazine

Raphaël Sabbah et Lahcen El Watik

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

(Reçu le 16 juillet 1991)

Abstract

Phenoxazine and phenothiazine have been studied by combustion calorimetry of small amounts of substance, by sublimation calorimetry, by differential thermal analysis and by heat capacity measurements.

For phenoxazine: $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 96.09 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = -6006.3 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = -2.1 \pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 94.1 \pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

For phenothiazine: $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 111.45 \pm 0.37 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = -6777.0 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = 166.7 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 278.2 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}H_m = 25.66 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{ip}} = 458.40 \pm 0.02 \text{ K}$.

Comparison of experimental and theoretical values of the resonance energy indicates that the two molecules are not planar in the gaseous phase. This deviation is more accentuated in the case of phenothiazine. This result is in accord with the experimental condensed structural studies of this molecule.

Using the enthalpy contributions previously determined in the authors' laboratory, it has been possible to calculate the atomization enthalpies of phenoxazine and phenothiazine; comparison with the experimental values is very satisfactory.

Résumé

La phénoxazine et la phénothiazine, objet du présent travail, ont été étudiées par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance, de sublimation, par analyse thermique différentielle et par mesures de capacités calorifiques.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés ci-dessous.

Pour la phénoxazine: $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 96,09 \pm 0,31 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(\text{s}, 298,15 \text{ K}) = -6006,3 \pm 2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{s}, 298,15 \text{ K}) = -2,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ K}) = 94,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Pour la phénothiazine: $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 111,45 \pm 0,37 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(\text{s}, 298,15 \text{ K}) = -6777,0 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{s}, 298,15 \text{ K}) = 166,7 \pm 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ K}) = 278,2 \pm 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}H_m = 25,66 \pm 0,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{pt}} = 458,40 \pm 0,02 \text{ K}$.

Correspondent: R. Sabbah, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26 rue du 141ème RIA, 13003 Marseilles, France.

La comparaison des valeurs expérimentale et théorique de l'énergie de conjugaison plaide en faveur d'un défaut de planéité des deux molécules à l'état gazeux, défaut qui serait plus accentué dans le cas de la molécule de phénothiazine. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux de l'étude structurale de la molécule de phénothiazine.

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 des deux molécules qui nous intéressent.

INTRODUCTION

La phénoxazine et la phénothiazine font partie des hétérocycles que l'on rencontre dans les coupes lourdes du pétrole. Par ailleurs, la phénothiazine entre dans la fabrication de plusieurs médicaments aux propriétés antihistaminiques, antiparkinsoniennes et neuroleptiques [1].

L'étude thermodynamique entreprise sur ces deux molécules complète celle qui a été précédemment réalisée sur d'autres hétérocycles ayant même origine [2-9]. Elle entre dans le cadre de nos travaux visant la mise en évidence du lien existant entre grandeurs énergétiques et structure. Précisons que la phénoxazine est un produit onéreux. De ce fait, nos moyens d'investigation, décrits dans les références 3a, 10 et 11, sont tout indiqués pour réaliser ce travail.

Si, du point de vue structural, on trouve dans la littérature quelques travaux sur la molécule de phénothiazine, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'aspect thermodynamique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

La phénoxazine et la phénothiazine sont des produits Aldrich. La phénoxazine "gold label" de pureté supérieure à 99% a été utilisée telle que. Par contre, la phénothiazine de pureté supérieure à 98% a été repurifiée par recristallisation dans l'éthanol absolu avant d'être sublimée sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr à 120°C.

La phénoxazine se décompose à la fusion. Il nous a donc été impossible de déterminer son degré de pureté par ATD. Dans le cas de la phénothiazine, cette technique nous a permis de réaliser cette mesure. Nous trouvons pour l'échantillon analysé une pureté de $99,95 \pm 0,01$ mol%.

Appareillage, techniques et mode opératoire

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance, la calorimétrie de sublimation, l'analyse thermique différentielle et la mesure de capacités calorifiques.

Calorimétrie de combustion

Nous avons réalisé les expériences de combustion en utilisant l'appareillage décrit dans la référence 3a. Précisons ici que:

dans le cas de la phénoxazine, la microbombe qui lui est associée a été décrite dans un précédent mémoire [7]. Avec la phénothiazine, nous avons utilisé une microbombe à revêtement de platine décrite dans la référence 3a.

la sensibilité de la pile du calorimètre CRMT est de $62,4 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 298,15 K; celle de l'amplificateur est de 30 mV;

l'oxygène N45, utilisé dans nos expériences, provient de l'Air Liquide; son degré de pureté est 99,995%.

Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation des substances étudiées, nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet—dont la sensibilité de la pile est de $24 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 355 K et de $16,87 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 380 K—associé à une cellule d'effusion de Knudsen. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la référence 10. Toutefois, il y a lieu de préciser ici que le signal issu du calorimètre est amplifié par un nonovoltmètre Keithley modèle 147 (sensibilité utilisée: $100 \mu\text{V}$) puis digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique AOIP modèle MN 5121 ou Keithley modèle 175. 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 des deux substances étudiées ne nous a pas permis de les sublimer à 298,15 K. En conséquence, la phénoxazine a été étudiée à 355 K et la phénothiazine à 380 K en utilisant un trou d'effusion respectivement de 0,7 et de 1,5 mm.

Analyse thermique différentielle

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans la référence 11, cette technique nous a permis de mesurer la température du point triple ainsi que l'enthalpie de fusion de la phénothiazine.

RÉSULTATS

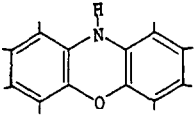
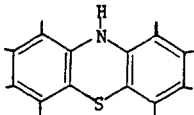
Nous avons consigné dans le Tableau 1 les grandeurs physiques à 298,15 K concernant les substances étudiées qui interviennent dans les calculs menant aux résultats expérimentaux.

Calorimétrie de combustion

L'équivalent énergétique du calorimètre (U_{calor}) a été obtenu à partir d'une série de combustion d'acide benzoïque, échantillon 39i du NBS, pour

TABLEAU 1

Grandeurs physiques des molécules étudiées à 298,15 K

Substance	Formule	M^a (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	$-(\delta U/\delta P)_T$ J g ⁻¹ atm ⁻¹ ^b
Phénoxazine C ₁₂ H ₉ ON		183,2096	1,350	(0,013)
Phénothiazine C ₁₂ H ₉ NS		199,2762	1,355 [16]	(0,013)

^a Calculée à partir du tableau des masses atomiques de 1987 [23].^b 1 atm = 101,325 kPa; les valeurs placées entre parenthèses ont été estimées.

lequel $\Delta_c u^\circ(s, 298,15 \text{ K}) = -26414 \pm 3 \text{ J g}^{-1}$. Dans ces expériences, nous avons utilisé environ 5 mg d'acide et 0,2 mg de coton (dont l'énergie de combustion, préalablement déterminée au laboratoire, a pour valeur

TABLEAU 2

Combustion de la phénoxazine à 298,15 K

$m(\text{subst})$ (mg)	$m(\text{coton})$ (mg)	S^a (V s)	$-\Delta U^b$ (J)	$-w_1^c$ (J)	w_2^d (J)	$-\Delta_c U_m^\circ$ (s, 298,15 K) (kJ mol ⁻¹)
5,7339	0,1871	11,916708	190,959	3,069	0,197	5997,16
6,4603	0,2365	13,482555	216,050	3,879	0,223	6010,71
6,2671	0,2063	13,066518	209,384	3,384	0,216	6015,80
5,5369	0,1708	11,514114	184,507	2,801	0,190	6006,15
5,2876	0,1362	10,957821	175,593	2,234	0,181	6000,45
4,7380	0,1863	9,897870	158,608	3,056	0,163	6008,62
6,3707	0,2049	13,251387	212,346	3,361	0,220	6003,73
5,7623	0,1723	11,947908	191,459	2,826	0,198	5991,20
4,2850	0,1829	8,946531	143,363	3,000	0,147	5995,10

$$\Delta_c U_m^\circ(s, 298,15 \text{ K}) = -6003,2 \pm 2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^\circ(s, 298,15 \text{ K}) = -6006,3 \pm 2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(s, 298,15 \text{ K}) = -2,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ces résultats correspondent à la réaction

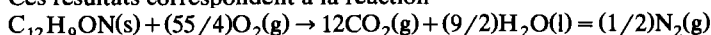
^a S = aire des thermogrammes.^b ΔU = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.^c w_1 = énergie de combustion du coton.^d w_2 = corrections pour passer à l'état standard.

TABLEAU 3

Combustion de la phénothiazine à 298,15 K

m(subst.) (mg)	m(coton) (mg)	S ^a (V s)	-ΔU ^b (J)	-w ₁ ^c (J)	w ₂ ^d (J)	-Δ _c U _m ^p (s, 298,15 K) (kJ mol ⁻¹)
4,9935	0,1779	10,845048	173,055	2,918	0,310	6777,29
5,4198	0,1163	11,678343	186,352	1,908	0,329	6769,56
4,8293	0,1029	10,410578	166,122	1,688	0,301	6772,80
4,4302	0,1393	9,585495	152,956	2,285	0,282	6764,71
4,7683	0,1150	10,281051	164,055	1,886	0,298	6764,88
5,1032	0,1649	11,052098	176,359	2,705	0,315	6768,75
5,3527	0,1180	11,534160	184,051	1,935	0,326	6767,85
5,3009	0,1103	11,430235	182,393	1,809	0,324	6776,49
5,9353	0,0995	12,750093	203,454	1,632	0,353	6764,25
5,8198	0,1049	12,506781	199,571	1,721	0,348	6762,70

$$\Delta_c U_m^p(s, 298,15 K) = -6768,9 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^p(s, 298,15 K) = -6777,0 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^p(s, 298,15 K) = 166,7 \pm 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ces résultats correspondent à la réaction $C_{12}H_9NS(s) + (63/4)O_2(g) + (223/2)H_2O(l) \rightarrow 12CO_2(g) + H_2SO_4 \cdot 11,5H_2O(l) + (1/2)N_2(g)$

^a S = aire des thermogrammes.

^b ΔU = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu.

^c w₁ = énergie de combustion du coton.

^d w₂ = corrections pour passer à l'état standard.

$\Delta_c u^\circ(s, 298,15 \text{ K}) = -16399 \pm 23 \text{ J g}^{-1}$ [12]). Nous trouvons pour $U_{\text{calor}}(298,15 \text{ K})$ la valeur $16,025 \pm 0,007 \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (phénoxazine) et $15,957 \pm 0,009 \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (phénothiazine).

Les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion sont consignés dans les Tableaux 2 et 3.

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 des substances étudiées, 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 $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T \text{ K})$ ($T = 355 \text{ K}$ dans le cas de la phénoxazine et 380 K dans le cas de la phénothiazine), nous avons utilisé la relation

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

après nous être assurés par ATD que la substance ne présente aucun changement de phase entre $298,15$ et $T \text{ K}$. Quant à l'intégrale $\int_{T \text{ K}}^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(s)] dT$, elle a été obtenue par la méthode de chute en utilisant un calorimètre Tian-Calvet et un four maintenus respectivement à $298,15$ et $T \text{ K}$. En ce qui concerne $\int_{T \text{ K}}^{298,15 \text{ K}} [C_{p,m}^\circ(g)] dT$, elle a été déterminée à l'aide d'une méthode de contributions de groupes [13].

Nous avons consigné dans les Tableaux 4 et 5 les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation.

Enthalpie de formation de la phénoxazine et de la phénothiazine à l'état gazeux

Il est possible, à partir des résultats consignés dans les Tableaux 2–5, de déterminer l'enthalpie de formation des substances étudiées à l'état gazeux et à $298,15 \text{ K}$. Celle-ci est égale à $94,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans le cas de la phénoxazine et $278,2 \pm 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans celui de la phénothiazine.

Pression de vapeur saturante de la phénoxazine et de la phénothiazine

Comme indiqué dans les références 14 et 15, il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées 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 d'autre du trou d'effusion; $P(T)$, la pression mesurée par effusion à la température T ; dm/dt , la

TABLEAU 4

Sublimation de la phénoxazine à 355 K

$m(\text{subst.})$ (mg)	S^a (V s)	$\Delta_{\text{sub}}H_m(355 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
23,4328	0,754872	91,88
21,5014	0,686217	91,02
21,2037	0,684999	92,14
18,7422	0,592390	90,15
15,7907	0,500299	90,36
19,5858	0,629391	91,65
17,1936	0,557762	92,52
19,7774	0,625538	90,21
23,6984	0,744642	89,62
20,2581	0,641625	90,33
16,7230	0,534728	91,20

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(355 \text{ K}) = 91,01 \pm 0,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P_{\text{sat}}(355 \text{ K}) = 5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{355 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{s}) dT = 13,38 \pm 0,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{355 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT = 8,31 \pm 0,06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 96,08 \pm 0,31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

^a S = aire des thermogrammes.

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 5

Sublimation de la phénothiazine à 380 K

$m(\text{subst.})$ (mg)	S^a (V s)	$\Delta_{\text{sub}}H_m(380 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
36,6200	0,324783	104,79
43,8390	0,390705	105,30
53,4183	0,476046	105,29
63,7145	0,561822	104,18
68,5184	0,602604	103,91
70,4774	0,622327	104,33

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(380 \text{ K}) = 104,63 \pm 0,24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P_{\text{sat}}(380 \text{ K}) = 5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{380 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{s}) dT = 20,3 \pm 0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{380 \text{ K}} C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT = 13,47 \pm 0,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = 111,45 \pm 0,37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

^a S = aire des thermogrammes.

Nous avons trouvé 5×10^{-3} Torr comme pression de vapeur saturante de la phénoxazine à 355 K et de la phénothiazine à 380 K.

Enthalpie de fusion et température du point triple

Comme précisé dans le paragraphe "Analyse thermique différentielle", il nous a été possible de déterminer par ATD l'enthalpie de fusion ainsi que la température du point triple de la phénothiazine. Nous avons trouvé $\Delta_{\text{fus}}H_m = 25,66 \pm 0,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T_{\text{pt}} = 458,40 \pm 0,02 \text{ K}$ (définie par rapport à l'EIPT-68)

Le manque de valeurs thermodynamiques consignées dans la littérature pour les deux molécules qui nous intéressent ne nous a pas permis de les comparer à nos résultats expérimentaux.

L'incertitude qui accompagne nos résultats expérimentaux représente l'écart moyen, σ_m , et tient compte des erreurs sur les termes et facteurs de l'expression conduisant au calcul de ces résultats.

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques obtenues et consignées dans la partie "Résultats" permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules étudiées.

Energie de conjugaison

Comme on le sait, cette grandeur est étroitement liée à la structure d'une molécule.

Si l'on construit les deux molécules de phénoxazine et de phénothiazine à partir des modèles moléculaires, on se rend compte qu'aucune d'entre elles n'est plane. Nous avons trouvé une confirmation à cette observation dans le cas de la phénothiazine pour laquelle plusieurs études sur sa structure sont consignées dans la littérature [16,17].

Il nous a été possible de déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale et théorique des deux molécules qui nous intéressent en utilisant le procédé de calcul consigné dans la référence 18 et le jeu de paramètres suivants déterminé lors de précédentes études [5,9,19]. Phénoxazine: $\alpha(\text{C}) = \alpha$, $\alpha(\text{O}) = \alpha + 2,500\beta_0$, $\alpha(\text{C}) = \alpha$, $\alpha(\text{N}) = \alpha + 1,750\beta_0$, $\beta(\text{C-O}) = 0,900\beta_0$, $\beta(\text{C-N}) = 0,950\beta_0$. Phénothiazine: $\alpha(\text{c}) = \alpha$, $\alpha(\text{S}) = \alpha + 2,000\beta_0$, $\alpha(\text{C}) = \alpha$, $\alpha(\text{N}) = \alpha + 1,750\beta_0$, $\beta(\text{C-S}) = 1,100\beta_0$, $\beta(\text{C-N}) = 0,950\beta_0$. β_0 représente, dans tous les calculs effectués dans la présente étude, l'intégrale de recouvrement dans la molécule de benzène et a pour valeur absolue $131,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 6. On constate, tout d'abord, que les molécules ne sont pas planes car $E_{\text{conj,exp.}} < E_{\text{conj,théor.}}$

TABLEAU 6

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie de conjugaison

Molécule	$E_{\text{conj,théor.}}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{\text{conj,exp.}}$ (kJ mol ⁻¹)	Δ^a (kJ mol ⁻¹)
Phénoxazine	383,8	338,9	44,9
Phénothiazine	417,7	351,7	66,0

$$^a \Delta = E_{\text{conj,théor.}} - E_{\text{conj,exp.}}$$

De plus, en comparant entre elles les valeurs de Δ , on peut supposer que l'angle dièdre formé par les deux noyaux benzéniques est plus grand dans le cas de la phénoxazine. La même observation avait été faite pour les molécules de xanthone et thioxanthone en comparant de la même façon l'angle dièdre formé par les deux noyaux benzéniques et la valeur de Δ [9].

Enthalpie d'atomisation

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

A partir de l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état gazeux et de celle des différents constituants C, H, O, N et S que l'on emprunte aux tables [20] et dont les valeurs sont respectivement égales à $716,67 \pm 0,44$, $217,997 \pm 0,006$, $249,17 \pm 0,10$, $472,68 \pm 0,40$ et $276,98 \pm 0,25$ kJ mol⁻¹, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale. Nous trouvons pour les molécules de phénoxazine et de phénothiazine respectivement les valeurs $11189,8 \pm 3,9$ et $11033,5 \pm 3,3$ kJ mol⁻¹.

Comme l'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des enthalpies des liaisons intramoléculaires, compte tenu des facteurs de stabilisation et destabilisation, il nous a été possible de retrouver par le calcul cette grandeur pour les deux molécules qui nous intéressent en utilisant les contributions enthalpiques que nous avons précédemment déterminées [5,6,9,21,22]. Nous trouvons $\Delta_{\text{a,calc}} H(298,15 \text{ K}) = 11133,0$ kJ mol⁻¹ et $11033,4$ kJ mol⁻¹ respectivement pour les molécules de phénoxazine et de phénothiazine qui sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

REMERCIEMENTS

L'un de nous (L. El W.) tient à remercier le gouvernement marocain pour l'octroi d'une bourse lui ayant permis de préparer une thèse de doctorat dont ce travail fait partie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.P. Reboul et B. Cristau, J. Chim. Phys., 75 (1978) 1109.
- 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., Sér. B*, 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, *Bull. Can. J. Chem.*, sous presse.
- 10 R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- 11 (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.
- 12 R. Sabbah et M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- 13 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd edn., Wiley-Interscience, New York, 1976, Chap. 2.
- 14 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 15 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 16 J.J.H. McDowell, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 5.
- 17 J.D. Bell, J.F. Blount, O.V. Briscoe et H.C. Freeman, *Chem. Commun.*, (1968) 1656.
- 18 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 19 A. Julg et R. Sabbah, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 285 (1977) 421.
- 20 Report of Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 21 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 22 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, 1-2 (1978) 50.
- 23 Atomic weights of the elements 1987, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 841.