

Note

ENTHALPIE DE SUBLIMATION DE LA DIÉTHYL-1,3 THYMINE

RAPHAËL SABBAH et STANISLAW J. KOMOROWSKI *

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

(Reçu le 10 avril 1980)

La compréhension des interactions entre l'eau et les acides nucléiques qui sont constitués, comme on le sait, de molécules de bases pyrimidiques, nécessite, entre autres, la connaissance de grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie de sublimation. En effet, celle-ci intervient directement dans le calcul de l'enthalpie d'hydratation

$$\Delta H_{\text{hydr}}^0(T) = \Delta H_{\text{sol}}^0(T) - \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$$

à partir de laquelle est déterminée l'enthalpie d'interaction. Dans la relation précédente, $\Delta H_{\text{sol}}^0(T)$ est l'enthalpie de solution de la substance dans l'eau à dilution infinie à la température T .

Dans un récent travail, Teplitsky et al. [1] ont déterminé l'enthalpie de sublimation d'une série d'alkyluracile et thymine à partir de mesures de pression de vapeur et de la loi de Clapeyron. Devant la très faible pression de vapeur saturante de ces substances, l'erreur commise sur sa mesure peut ne pas être négligeable; si bien qu'il est apparu utile de vérifier, par calorimétrie, la valeur de l'enthalpie de sublimation de l'un des dérivés de la série. Nous avons étudié la diéthyl-1,3 thymine, substance qui, fondant aux environs de 355 K, ne devait pas présenter trop de difficultés à se sublimer à 298,15 K sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} Torr.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produit

La diéthyl-1,3 thymine a été synthétisée dans les laboratoires de l'Institut de Biochimie et Biophysique de Varsovie (Pologne). Des essais préliminaires ayant montré que l'échantillon préparé n'était pas rigoureusement pur, nous l'avons repurifié par sublimation sous une pression résiduelle d'environ 10^{-2} Torr (1 Torr = 133,322 Pa) à 315 K. Le degré de pureté de l'échantillon ainsi purifié, déterminé par chromatographie, est supérieur à 99%.

* Adresse actuelle: Institut de Chimie Physique, Académie Polonaise des Sciences, Varsovie, Pologne.

Appareillage et mode opératoire

L'enthalpie de sublimation de la diéthyl-1,3 thymine a été obtenue par calorimétrie en utilisant l'appareillage et le mode opératoire indiqués dans la réf. 2. Afin de ne pas perturber les thermogrammes, l'étalonnage électrique a été réalisé avant ou après chaque essai et non plus en cours d'expérience. La sensibilité du système détecteur a été de $0,4 \mu\text{V mm}^{-1}$. A titre indicatif, nous avons utilisé des piles Calvet en chromel-alumel dont la sensibilité est de $22,7 \mu\text{V mW}^{-1}$.

RESULTATS

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1. L'incertitude qui accompagne ΔH_{sub}^0 (298,15 K) représente σ_m ; elle tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage électrique du calorimètre. Enfin, signalons que pour calculer ΔH_{sub}^0 (298,15 K), nous avons utilisé les masses atomiques de 1977 [3] et que nous avons admis l'identité

$$\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K}) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$$

à cause de la faible valeur de la pression de vapeur saturante de la molécule étudiée.

Comme on peut le constater, notre valeur ($89,76 \pm 0,42$) kJ mole^{-1} est inférieure à celle de Teplitsky et al. [1]. En effet, ces auteurs trouvent, dans l'intervalle $307 < T < 325 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{sub}} = (95,0 \pm 2,1) \text{ kJ mole}^{-1}$. Etant donné que la fonction $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$ est généralement décroissante, nous sommes en droit de penser que la valeur annoncée par Teplitsky et al. est inférieure en valeur absolue à ΔH_{sub}^0 (298,15 K). Ceci a pour effet d'augmenter l'écart entre notre résultat et le leur.

TABLEAU 1

Sublimation de la diéthyl-1,3 thymine à 298,15 K

<i>m</i> (mg)	<i>S</i> (mm ²)	<i>S/m</i> (mm ² mg ⁻¹)
20,40	9314	456,57
21,35	9928	465,01
18,64	8701	466,79
20,40	9431	462,30
16,32	7506	459,93
18,66	8936	478,89
18,37	8571	466,58
18,23	8366	458,91
19,59	9222	470,75
14,97	6974	465,83
<i>S/m</i>	= $(465,16 \pm 2,04) \text{ mm}^2 \text{ mg}^{-1}$	
<i>k</i>	= $(1,059 \pm 0,002) 10^{-3} \text{ J mm}^{-2}$	
ΔH_{sub}^0 (298,15 K)	= $(89,76 \pm 0,42) \text{ kJ mole}^{-1}$	

Dans l'une de nos précédentes publications [2], nous avons indiqué qu'il était possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante de la substance étudiée à partir de la relation

$$P(T) = \frac{dm}{a dT} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{F}$$

dans laquelle $P(T)$ est la pression mesurée par effusion à la température T (ici 298,15 K), dm/dt la masse de substance effusée par unité de temps (elle a la valeur moyenne de $0,71 \cdot 10^{-6} \text{ g s}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits, M la masse moléculaire de la substance, F le facteur de Clausing et a l'aire de l'orifice d'effusion.

Nous avons trouvé $P(298,15 \text{ K}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$. Précisions qu'aucune valeur pour cette pression n'était signalée dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.B. Teplitsky, I.K. Yanson, O.T. Glukhova, A. Zielenkiewicz, W. Zielenkiewicz et K.L. Wierzchowski, *Biophys. Chem.*, 11 (1980) 17.
- 2 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 3 Atomic weights of the elements 1977, *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 405.