

Hydroacridines. XV. Etude thermodynamique de quelques dérivés n-alkyles de la *trans, sin, trans*- et *trans, anti, cis* tétradécahydroacridine.

Ion Ciocazanu^{a,1}, Raphaël Sabbah^b, Francisc Potmischi^c

^a Laboratoire de Thermodynamique Chimique, Université de Bucarest, 13 Bd. Republicii,
70031 Bucarest, Roumanie

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

^c Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bucarest, 13 Bd. Republicii, 70031 Bucarest, Roumanie

Reçu 14 Février 1996; accepté 16 juin 1996

Résumé

L'étude thermodynamique de la (4 α , 8 β , 9 α , 10 α)-tétradécahydro-10-méthyl-acridine(I), (4 α , 8 α , 9 β , 10 α)-10-éthyl-tétradécahydroacridine(II), (4 α , 8 α , 9 β , 10 α)-tétradécahydro-10-méthyl-acridine(III) et (4 α , 8 α , 9 β , 10 α)-10-éthyl-tétradécahydroacridine(IV) à l'état condensé a été réalisée par calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance (à l'aide d'un calorimètre CRMT) et de sublimation (à l'aide d'un calorimètre Tian-Calvet équipé d'une cellule d'effusion de Knudsen).

Dans ce mémoire sont consignés les résultats expérimentaux des enthalpies de combustion et de sublimation qui ont permis le calcul des enthalpies de formation, à l'état solide et gazeux, des composés I-IV.

Ces grandeurs énergétiques ont été utilisées pour déterminer les énergies d'isomérisation entre les différents stéréoisomères et aussi les énergies d'atomisation des molécules étudiées.

A été aussi évaluée la pression de vapeur saturante des substances étudiées.

Mot Clefs: Enthalpies de combustion; de sublimation de formation; tétradécahydroacridine;

Abstract

The thermodynamic study of (4 α , 8 β , 9 α , 10 α)-tetradecahydro-10-methyl-acridine (I), (4 α , 8 α , 9 β , 10 α)-10-ethyl-tetradecahydroacridine(II), (4 α , 8 α , 9 β , 10 α)-tetradecahydro-

¹ A qui les demandes de tirés à part devront être adressées.

10-methyl-acridine(III) and (4 α , 8 α , 9 α , 10 α)-10-ethyl-tetradecahydroacridine(IV) in condensed state has been performed by combustion calorimetry of small amounts of substance and by sublimation calorimetry using a CRMT and Tian-Calvet calorimeter, respectively.

Enthalpies of combustion and sublimation are experimentally determined. The formation enthalpies in solid and gaseous states were calculated.

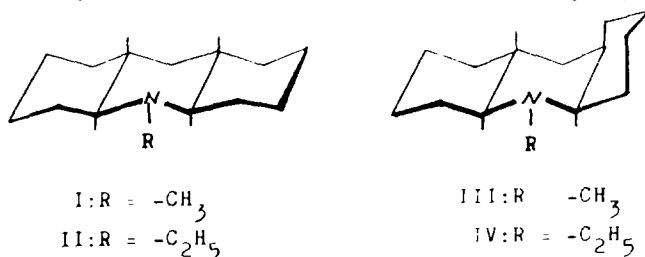
These energetic values were used for the determination of isomerisation energies between different stereoisomers and also for the atomization energies of the studied molecules.

The saturated vapour pressures of these four compounds have been estimated.

Keywords: Enthalpies of combustion; of Sublimation, of Formation; Tetradecahydroacridine

1. Introduction

Ce travail fait suite à l'étude des composés tétradécahydroacridiniques [1,2]. Il a pour but la détermination des enthalpies de combustion et de sublimation des dérivés N-méthylés et N-éthylés de la trans, sin, trans- et trans, anti, cis-perhydroacridine:



A partir de ces valeurs expérimentales on a calculé les enthalpies de formation de mêmes composés à l'état solide et gazeux.

Les fonctions thermodynamiques obtenues ont été utilisées pour déterminer les enthalpies d'isomérisation entre les composés I et III d'une part et entre II et IV d'autre part et les énergies d'atomisation des molécules envisagées.

2. Partie expérimentale

2.1. Produits.

La synthèse et la purification des composés I-IV ont été déjà décrites dans la référence [3].

2.2. Calorimétrie de combustion.

Pour réaliser les expériences par calorimétrie de combustion, nous avons utilisé l'appareillage décrits dans la référence [4]. La microbombe, de capacité 42 cm³, a été confectionnée avec un acier Superimphy 625.

L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir d'une série de combustions d'acide benzoïque, échantillon 39i du NIST.

La sensibilité de la pile du calorimètre CRMT est de 18.62 μ V/mW à 298.15 K, celle

de l'amplificateur est de 30 mV. La micrbombe, renfermant 1 cm³ d'eau déminéralisée en son fond, a été soigneusement purgée de l'air qu'elle contient avant d'être remplie avec de l'oxygène (Air Liquide, N45, dont le degré de pureté a été 99.995%) sous une pression de 3.04 MPa.

2.3. Calorimétrie de sublimation.

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation des substances étudiées, on a utilisé un calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion de Knudsen. La sensibilité de la pile est de 18.63 $\mu\text{V}/\text{mW}$ à 298.15 K et celle du système détecteur égale de 0.12 $\mu\text{V}/\text{mm}$. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans les références [5] et [6]. L'ouverture et la fermeture des cellules d'effusion ont été robotisées comme indiqué dans la référence [7]. Le signal issu du calorimètre est amplifié par un nonovoltmètre Keithley modèle 147 (gamme utilisée: 30 μV) puis digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique Keithley modèle 175. La visualisation des effets thermiques pendant la sublimation est obtenue à l'aide d'un enregistreur potentiométrique Sefram (modèle Servotrace). L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés par un ordinateur Zenith modèle 159 à l'aide d'un programme écrit et conçu au Laboratoire de Thermodynamique des Substances Organiques du CTM de Marseille.

3. Resultats

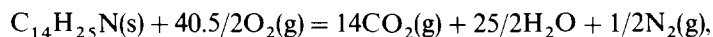
3.1. Calorimétrie de combustion.

L'équivalent énergétique du calorimètre (U_{calor}) a été obtenu à partir d'une série de 10 combustions d'acide benzoïque échantillon 39i du NIST, pour lequel $\Delta_c U^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(26414 \pm 3) \text{ J g}^{-1}$. On a utilisé des pastilles d'environ 5 mg d'acide benzoïque et des fils de coton de 0,2–0,3 mg (dont l'énergie de combustion préalablement déterminée [8] a pour valeur $\Delta_c U^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(16399 \pm 23) \text{ J g}^{-1}$. L'équivalent énergétique du calorimètre utilisé est $U_{\text{calor}}(298.15 \text{ K}) = (53.71 \pm 0,03) \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Vu la difficulté que l'on a rencontrée au moment de la synthèse des composés I-IV et leur purification, nous n'avons disposé que de quantités très limitées ce qui ne nous a pas permis de réaliser plus de 3–4 essais avec chaque substance.

Les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion à 298.15 K sont consignés dans le tableau 1.

Les résultats consignés dans le tableau 1 correspondent à la réaction:



pour les composés I et III, et à la réaction:



pour les composés II et IV.

Dans le tableau 1, S représente l'aire (Vs) des thermogrammes. Les masses de

Tableau 1
Combustion des composés I-IV à 298.15 K.

Composé	$m(\text{substance})/\text{mg}$	$m(\text{coton})/\text{mg}$	$S/V \text{ s}$	$-\Delta_c H_m^0(\text{s}, 298.15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$
I	3.9322	0.2972	3.497333	9656.9
	4.9086	0.2068	4.350417	9736.0
	5.1700	0.2641	4.630963	9817.3
II	7.2157	0.2130	6.393456	10437.8
	6.9088	0.3132	6.166629	10457.9
	8.7242	0.2889	7.753114	10456.1
III	7.2664	0.2421	6.419655	9734.6
	5.5935	0.2431	5.285018	9772.7
	5.2815	0.2369	4.696775	9760.1
	5.7652	0.2339	5.125079	9771.1
IV	3.0259	0.2379	2.743337	10504.1
	5.0273	0.2480	4.518024	10516.3
	2.4642	0.1710	2.219930	10469.4

$$\Delta_c H_m^0(\text{I}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(9737 \pm 46) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{I}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (655 \pm 46) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^0(\text{II}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(10451 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{II}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (690 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^0(\text{III}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(9760 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{III}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (678 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^0(\text{IV}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -(10497 \pm 14) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{IV}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (736 \pm 14) \text{ kJ mol}^{-1}$$

substance et de coton correspondent aux masses réelles.

3.2. Calorimétrie de sublimation.

L'étalonnage du système calorimétrique a été réalisé par effet Joule. Le coefficient d'étalonnage obtenu est égal à $U_{\text{calor}}(298.15 \text{ K}) = (53.663 \pm 0.005 \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

A cause de la faible pression de vapeur saturante des substances étudiées nous avons admis l'identité $\Delta_{\text{sub}} H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^0(298.15 \text{ K})$.

Nous avons consigné dans le tableau 2 les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation à 298.15 K.

3.3. Entalpie de formation des composés I-IV à l'état gazeux et à 298.15 K

A partir des résultats consignés dans les tableaux 1 et 2 il est possible de déterminer les enthalpies de formation des substances étudiées à l'état gazeux et à 298.15 K. Celles-ci sont:

$$\Delta_f H_m^0(\text{I}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = (738 \pm 46) \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{II}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = (775 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{III}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = (763 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{IV}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = (825 \pm 14) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Tableau 2
Sublimation des composés I-IV à 298.15 K

Composé	m(substance)/mg	s · 10 ² /V s	$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(298.15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$
I	12.1475	8.983827	82.3
	8.2912	6.250030	83.9
	11.1467	8.166284	81.5
II	9.1857	6.680079	86.4
	10.8039	7.787679	85.6
	7.9676	5.605557	83.6
III	13.8260	10.669677	85.9
	10.9001	8.377229	85.5
	11.3445	8.577847	84.1
	5.9997	4.489447	83.3
IV	7.1710	5.535216	91.7
	6.3938	4.687945	87.1
	5.1532	3.922476	90.4
	8.5935	6.388477	88.3

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(\text{I}, 298.15 \text{ K}) = (82,6 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(\text{II}, 298.15 \text{ K}) = (85,2 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(\text{III}, 298.15 \text{ K}) = (84,7 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^0(\text{IV}, 298.15 \text{ K}) = (89,4 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.4. Pression de vapeur saturante des composés I-IV à 298.15 K.

Il est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant la relation suivante [9]:

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

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 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.

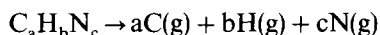
Nous avons trouvé respectivement $P_{\text{sat}}(\text{I}, 298.15 \text{ K}) = 0.3 \text{ Pa}$, $P_{\text{sat}}(\text{II}, 298.15 \text{ K}) = 0.16 \text{ Pa}$, $P_{\text{sat}}(\text{III}, 298.15 \text{ K}) = 0.3 \text{ Pa}$ et $P_{\text{sat}}(\text{IV}, 298.15 \text{ K}) = 0.15 \text{ Pa}$ comme pression de vapeur saturante pour les composés étudiés.

4. Discussion

L'ensemble des fonctions thermodynamiques obtenues et consignées dans la partie Résultats permet la détermination de certaines grandeurs énergétiques (par exemple les chaleurs des réactions dans lesquelles sont impliquées les substances étudiées). et de préciser la stabilité relative des composés étudiés.

L'isomérisation entre les composés I et III est accompagnée d'une enthalpie $\Delta_{\text{isom}}H = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ et celle entre les stéréoisomères II et IV d'une enthalpie $\Delta_{\text{isom}}H = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$.

L'enthalpie d'atomisation d'une molécule à la température T est celle qui accompagne la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, température T) → atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental, température T). La réaction qui accompagne l'atomisation des substances étudiées est:



L'enthalpie d'atomisation expérimentale à 298.15 K peut être calculé à partir de l'enthalpie de formation de la molécule à l'état gazeux et à 298.15 K et celle des différents constituants C, H et N dont les valeurs à 298.15 K sont respectivement égales à: (716.67 ± 0.44) ; (217.997 ± 0.006) et (472.68 ± 0.40) kJ mol⁻¹ [10]. Nous trouvons pour les molécules des composés I-IV respectivement les valeurs: (15218 ± 46) , (16344 ± 9) , (15193 ± 11) et (16284 ± 15) kJ mol⁻¹.

Remerciements

L'un de nous (I. Ciocazanu) tient à remercier la Communauté Européenne pour l'octroi d'une bourse Tempus lui ayant permis de réaliser ce travail au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS à Marseille. Il remercie également la Municipalité Marseillaise pour l'aide reçue dans le cadre de l'accueil d'universitaires et de chercheurs étrangers à Marseille.

Bibliographie

- [1] F. Potmischil et H. Kalchhauser, *Magn. Res. Chem.*, 32 (1994) 563.
- [2] R. Vilcu, I. Ciocazanu, F. Potmischil et V. Dogaru, *Thermochim. Acta*, 126 (1988) 13.
- [3] N. Barbulescu et F. Potmischil, *Liebigs. Ann. Chem.*, 735 (1970) 132.
- [4] R. Sabbah et L. El Watik, *Thermochim. Acta*, 176 (1991) 163.
- [5] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- [6] I. Ciocazanu, R. Sabbah et F. Potmischil, Conférence Nationale de Chimie et de Génie Chimique, Bucarest, Roumanie, 29–30 Oct. 1993, *Actes Conf. (1993)* 209.
- [7] R. Sabbah et O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, 317 (1993) 575.
- [8] R. Sabbah et M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- [9] R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffite, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- [10] Report of the Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.