

## ETUDE ENERGETIQUE DE QUELQUES CARBAMATES STEROLIQUES

Viorica Meltzer \*, Ion Ciocăzanu, Carmen Topală et Elena Pincu

Cette publication est consacrée à l'étude énergétique des réactions de préparation des 3,4 – dichlore-phenyle-carbamates de cholésteryle, choléstanyle, sitosteryle et stigmasteryle. Les carbamates de cholésteryle et de stigmasteryle ont un comportement de cristal liquid, davantage même le dérivé de stigmasteryle présente un mésogenism différent des autres avec l'apparition d'une phase bleue.

### Introduction

Avec toutes les remises à neuf significatives apportées à la thermochimie le long du temps, ses bases traditionnelles restent toujours un domaine actuel. Une grande partie des réactions chimiques ont été caractérisées thermoénergétiquement par voie expérimentale au par calcul [1,2]. En conditions expérimentales difficiles, l'obtention des enthalpies de réaction est réalisée à partir des enthalpies de formation ou de combustion compatibles avec les particularités des réactions étudiées [3]. Cette publication est consacrée à l'étude énergétique des réactions de préparation des 3,4 – dichlore-phenyle-carbamates de cholésteryle, choléstanyle, sitosteryle et stigmasteryle. Les carbamates de cholésteryle et de stigmasteryle ont un comportement de cristal liquid, davantage même le dérivé de stigmasteryle présente un mésogenism différent des autres avec l'apparition d'une phase bleue.

Cette phase bleue à la refroidissement à une température plus basse que la température de chauffage passe dans une mesophase choléstérique, macroscopique normale et avec un structure plus ordonnée [4].

### Partie expérimentale

La pureté des composés chimiques utilisés a été obtenue par plusieurs recristallisations dans un mélange benzène-alcool et vérifiée par chromatographie en couche mince (thin-layer chromatography, TLC). Les combustions ont été réalisées dans une atmosphère d'oxygène sous une pression de 3,04 MPa.

Les chaleurs de combustion au volume constant,  $\Delta_c U^0(298,15K)$ , ont été déterminées dans une bombe calorimétrique adiabatique Gallenkamp type CB-110 [5], d'après la relation:

$$\Delta_c U^0(298,15K) = C \cdot \Delta T - Q_1 - Q_2 - Q_3 \quad (1)$$

---

\* Department of Physical Chemistry, University of Bucharest, 4-12 Regina Elisabeta Blvd., 70346 Bucharest, ROMANIA

- où :
- $C$  est l'équivalent énergétique du calorimètre (capacité calorifique du calorimètre), ( $J.K^{-1}$ );
  - $Q_1$  et  $Q_2$  sont les chaleurs de combustion des fils de coton et de chrome-nickel utilisés pour le déclenchement de la combustion (J);
  - $Q_3$  l'enthalpie de formation des solution d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique qui s'obtiennent dans la bombe calorimétrique après la combustion (J);
  - $\Delta T$  est la variation de température enregistrée à la combustion. La chaleur de combustion à la pression constante,  $\Delta_c H^0$ , peut être calculée par la relation:

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c U^0 + \Delta \nu RT \quad (2)$$

dans laquelle  $\Delta \nu$  représente la variation stœchiométrique du nombre des moles des produits de réaction et des réactants en état gazeux,  $R$  - la constante des gaz parfaits ( $J.mole^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$ -la température absolue (K).

Vu que les chaleurs de combustion sont utilisées à la détermination des autres grandeurs énergétiques, qui ne peuvent pas être déterminées directement: (chaleurs de formation, énergies de liaison, énergie de resonance, parfois chaleurs de réaction) les chaleurs de combustion sont considérées comme grandeurs énergétiques fondamentales.

La chaleur de formation standard,  $\Delta_f H^0(298.15K)$ , d'un composé chimique avec la formule générale  $C_aH_bN_cO_dX_e$  peut être déterminé à partir de la chaleur de combustion,  $\Delta_c H^0(298,15K)$ , par une relation obtenue par l'application de la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298,15K) = & -\Delta_c H^0(298,15K) + a\Delta_f H_{CO_2(g)}^0 + \\ & + \frac{b-e}{2} \Delta_f H_{H_2O(l)}^0 + e\Delta_f H_{HX(g)}^0 \end{aligned} \quad (3)$$

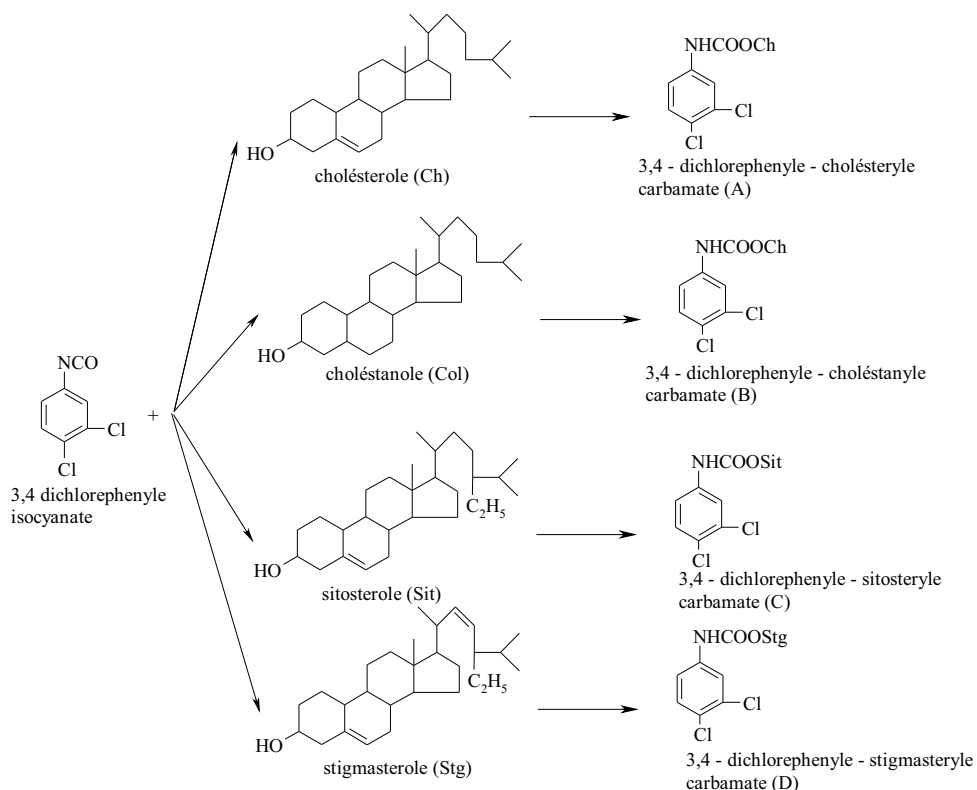
où  $\Delta_f H_{CO_2(g)}^0$ ,  $\Delta_f H_{H_2O(l)}^0$  et  $\Delta_f H_{HX(g)}^0$  sont les enthalpies standard de formation des composés respectifs [6].

Les enthalpies de formation ou les enthalpies de combustion ont été utilisées pour le calcul des enthalpies des réactions,  $\Delta_r H^0(298.15K)$ , à lesquelles participent les composés respectifs, par les relations:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(298.15K) = & \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298.15K)_{\text{produits de reaction}} - \\ & - \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298.15K)_{\text{reactants}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(298.15K) = & \sum_i \nu_i \Delta_c H^0(298.15K)_{\text{reactants}} - \\ & - \sum_i \nu_i \Delta_c H^0(298.15K)_{\text{produits de reaction}} \end{aligned} \quad (5)$$

Un schéma des réactions chimiques étudiées par les enthalpies qui les accompagnent, est la suivante:



## Résultats et discussions

Les enthalpies standard de combustion,  $\Delta_c H^0(s, 298.15K)$ , et les enthalpies standard de formation,  $\Delta_f H^0(s, 298.15K)$ , des composés chimiques, en l'état solide, mentionnées dans la schéma précédente, sont consignées dans le Tableau 1.

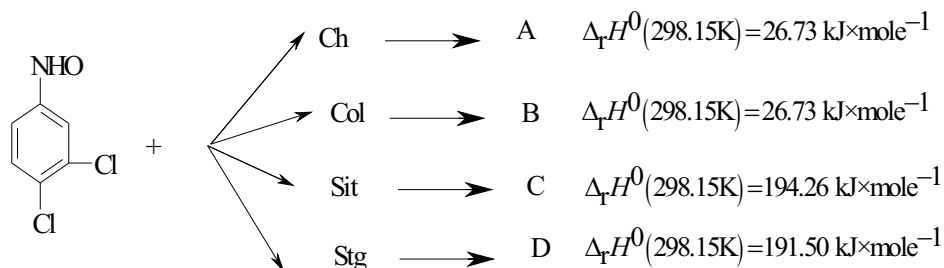
Vu les difficultés que les on a rencontrées au moment de la synthèse des composés respectifs et leur purification, nous n'avons disposé que des quantités très limitées pour les expériences de combustion. Ainsi nous avons réalisé que 4-6 essais de combustion pour chaque substance.

Dans le Tableau 1 sont consignées les valeurs moyennes des enthalpies de combustion et respectivement de formation. Les valeurs expérimentales sont affectées par des erreurs de  $0,1 \div 0,2\%$ .

**Tableau 1. Enthalpies standard de combustion et enthalpies standard de formation**

Composé chimique	Formule moléculaire	$-\Delta_c H^0(s, 298,15K)$ J.mole <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H^0(s, 298,15K)$ kJ.mole <sup>-1</sup>
3,4 dichlorephenyle isocyanate	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> ONCl <sub>2</sub>	3036.94	42.51
Cholésterole (Ch)	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	16862.19	310.57
Choléstanole (Col)	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	16976.69	491.69
Sitosterole (Sit)	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	17479.34	1060.67
Stigmasterole (Stg)	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	17377.59	877.00
3,4 - dichlorephenyle- cholésteryle carbamate (A)	C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub>	19935.84	326.37
3,4 - dichlorephenyle - choléstanyle carbamate (B)	C <sub>34</sub> H <sub>51</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub>	20040.34	507.45
3,4 - dichlorephenyle- sitosteryle carbamate (C)	C <sub>36</sub> H <sub>53</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub>	20710.39	909.23
3,4 - dichlorephenyle- stigmasteryle carbamate (D)	C <sub>36</sub> H <sub>51</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub>	20605.89	723.10

Avec ces valeurs des enthalpies standard de combustion et de formation ont été calculées les enthalpies standard des réactions,  $\Delta_r H^0(298,15K)$ , d'après les relations (4) ou (5). On a obtenu les suivantes valeurs des enthalpies de réaction:



Par l'analyse des valeurs énergétiques précédentes on constate:

- la non-saturation  $\Delta^5$  du cycle  $\beta$  du noyen sterolique du cholésterole conduit à une chaleur de formation plus petite avec  $181,12 \text{ kJ mole}^{-1}$  et une chaleur de combustion plus petite avec  $104,5 \text{ kJ mole}^{-1}$  par rapport aux mêmes valeurs obtenues pour choléstanole;
- la non-saturation de la chaine latérale du C<sub>17</sub> dans stigmasterole conduit approximativement aux mêmes differences pour les chaleurs de formation et de combustion par rapport à sitosterole;

- les différences entre les chaleurs de combustion et de formation pour cholestérol et sitostérol sont grandes et elles sont évidemment dues à la grandeur de la chaîne latérale du sitostérol;
- pour stigmastérol les valeurs des chaleurs de combustion et de formation reflètent assez bien la différence de structure cholestérol – stigmastérol à cause de non-saturation et de grandeur de la chaîne latérale;
- les chaleurs de réactions pour obtenir les dérivés provenant de cholestérol et cholestérol sont identiques; cela signifie le fait que la non-saturation  $\Delta^5$  du cycle  $\beta$  du noyau stérolique n'a aucune influence énergétique sur la réaction;
- les chaleurs de réaction pour obtenir les dérivés provenant de sitostérol et stigmastérol sont peu différentes; cela signifie le fait que la non-saturation de la chaîne latérale du stigmastérol détermine cette différence;
- l'influence de la chaîne latérale sur la valeur de la chaleur de réaction est bien démontrée par la comparaison des effets thermiques pour les réactions d'obtenir les dérivés du cholestérol et du sitostérol.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Cox, J. D. and Pilcher, G. (1970) **Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds**, Academic Press, NY.
2. Liebman, J. F. and Greenberg, A. (1987) **Molecular Structure and Energetics**, VCH Publishers Inc, NY.
3. Ciocazan, I. and Meltzer, V. (1996) *Journal of Thermal Analysis* **47**, 1755.
4. Topala, C., Meltzer, V., Pincu, E., Draghici, C. and Moganu, M. (2001) *Revista de Chimie* **52**(6), 349-52.
5. Ciocazan, I., Dogaru, V. and Zavoianu, D. (1977) *Rev. Roumaine de Chimie* **22**, 1369.
6. Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O. (1977) **Thermochemical Properties of Inorganic substances**, Springers-Verlag.