

THERMODYNAMIQUE DE COMPOSÉS AZOTÉS. PARTIE VI. ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DE LA *N*-PHÉNYLGLYCINE ET DE LA *D*- α -PHÉNYLGLYCINE

RAPHAËL SABBAH et STAVROULA SKOULIKA

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

(Reçu le 23 juillet 1979)

RESUME

Les enthalpies de combustion à l'état condensé de la *N*-phénylgyline et de la *D*- α -phénylgyline ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique à bombe rotative. Leurs valeurs sont :

$$\textit{N}\text{-phénylgyline: } \Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = -4037,60 \pm 0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\textit{D}\text{-}\alpha\text{-phénylgyline: } \Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = -3988,79 \pm 0,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Les enthalpies de sublimation des deux substances qui nous intéressent ont été obtenues par calorimétrie. Nous trouvons :

$$\textit{N}\text{-phénylgyline: } \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 128,0 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\textit{D}\text{-}\alpha\text{-phénylgyline: } \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 165,0 \pm 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A partir de l'enthalpie d'atomisation expérimentale, il nous est possible de proposer une valeur pour les différentes liaisons C–N dans chacune des deux molécules étudiées.

ABSTRACT

The enthalpies of formation of *N*-phenylglycine and *D*- α -phenylglycine are determined by two complementary techniques: combustion calorimetry and change of state (sublimation) calorimetry. The values obtained are

	$-\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
<i>N</i> -phenylglycine	4037.60 ± 0.22	128.0 ± 2.0
<i>D</i> - α -phenylglycine	3988.79 ± 0.35	165.0 ± 6.0

An energy value for the C–N bonds, derived from the experimental enthalpy of atomization, is given for each molecule.

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude thermodynamique des acides α -aminés. Après avoir étudié les deux premiers termes de cette série, la gly-

cine et la L- α -alanine [1], nous avons porté notre attention sur la sarcosine (qui n'est autre que la méthylglycine, isomère de la L- α -alanine). Les résultats obtenus [2] nous ont incités à étudier les molécules de N-phénylglycine et de D- α -phénylglycine (choisi en fonction de l'absence du dérivé L dans le commerce), isomères entre elles et homologues aux deux molécules de sarcosine et de L- α -alanine (remplacement d'un groupement méthyle par un noyau aromatique). Le calcul des grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules nécessite la connaissance de leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Nous les avons obtenues en étudiant les deux substances ci-dessus mentionnées par calorimétries de combustion et de changement d'état (ici sublimation).

En ce qui concerne les deux molécules qui nous intéressent, on ne trouve dans la littérature qu'une valeur de l'énergie de combustion à l'état condensé. Celle-ci est très ancienne puisqu'elle remonte à 1904 [3]. De plus, pour la α -phénylglycine, les auteurs ne précisent pas de quel isomère il s'agit.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

La N-phénylglycine et la D- α -phénylglycine que nous avons utilisées sont des produits Fluka. La première de ces deux substances, ayant un degré de pureté insuffisant, a été repurifiée par sublimation vers 340 K sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr (1 Torr = 1 atm/760 = 133,322 Pa; 1 atm = 101,325 kPa) environ. Nous avons vérifié par ATG, ATD et RX que l'échantillon de N-phénylglycine ainsi obtenu était anhydre et stable. Ajoutons que les substances pures ont été étuvées vers 340 K puis stockées dans un dessiccateur à potasse. De plus, les pastilles ayant servi aux expériences de combustion ont été faites avec les produits étuvés.

L'oxygène (qualité N 45) utilisé dans nos expériences de combustion est un produit Air-Liquide.

Les concentrations d'acides nitrique et nitreux ont été déterminées par alcalimétrie à partir d'une solution titrée de soude (produit Riedel de Haën, de pureté supérieure à 99%), préparée et maintenue à l'abri du CO₂. Quant aux teneurs en acide nitreux, qui sont négligeables, elles ont été mises à l'évidence par le réactif de Griess.

Appareillage

Calorimétrie de combustion

La combustion des produits se fait dans un calorimètre isopéribolique à bombe rotative; la température de sa jaquette est maintenue constante à l'aide d'une régulation électronique et égale à $24,780 \pm 0,002^\circ\text{C}$. La bombe (Parr, modèle 1004) a un volume interne de 351,5 cm³. La détection de la température est assurée par un thermomètre à résistance de platine de 100 Ω à 0°C. Le pont de Wheatstone (Tinsley, modèle 5414 A) est utilisé pour mesurer les variations de la résistance du thermomètre. La tension de déséquilibre du pont est amplifiée par un nanovoltmètre (Keithley, modèle

147) et est ensuite envoyée sur la voie galvanométrique d'un enregistreur (Sefram, modèle Graphirac).

Avant chaque combustion, on introduit 10 cm³ d'eau au fond de la bombe et on la charge à 30 atm en oxygène. La mise à feu des pastilles est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion, mesurée au laboratoire, a pour valeur $-16,502 \pm 0,041$ kJ g⁻¹ [4].

La détermination des fonctions thermodynamiques à l'état standard ainsi que celle des masses des substances utilisées dans le vide nécessitent la connaissance de grandeurs physiques que nous avons mesurées pour la *N*-phénylglycine et la *D*- α -phénylglycine et empruntées à la littérature pour les autres substances. La détermination des capacités thermiques a été faite par la méthode des chutes en utilisant un calorimètre Tian-Calvet. En ce qui concerne les masses volumiques, nous les avons déterminées au pycnomètre.

Le mode opératoire ainsi que le procédé de calcul des fonctions thermodynamiques ($\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$, $\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K})$, $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$) ont été décrits précédemment [5].

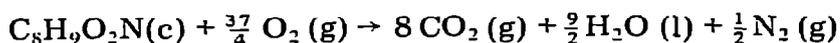
Calorimétrie de sublimation

Nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de chaque substance [6,7]. La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur (Keithley, modèle 147) et un potentiomètre enregistreur (Sefram, modèle Servotrace) (sensibilité du système détecteur $4 \mu\text{V mm}^{-1}$). Un groupe de pompage maintient en permanence hors de la cellule d'effusion une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} Torr. A titre indicatif, signalons que notre calorimètre était équipé de piles Calvet en chromel-constantan dont la sensibilité ($66 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 298,15 K) varie peu avec la température. 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 température à l'intérieur du calorimètre a été déterminée à $\pm 0,1$ K en utilisant un thermocouple en chromel-alumel.

RESULTATS

Enthalpies de combustion

Nous consignons dans le Tableau 1 les grandeurs auxiliaires des substances utilisées qui sont nécessaires pour calculer les énergies de combustion $\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ de la réaction idéale suivante:



L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir de neuf combustions d'acide benzoïque (échantillon 39i du NBS pour lequel $\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = -26,414 \pm 0,003$ kJ g⁻¹). Sa valeur est: $U_{\text{calor}} = 14523,7 \pm 1,2$ J K⁻¹.

Nous rassemblons dans les Tableaux 2 et 3 les résultats obtenus pour la *N*-phénylglycine et la *D*- α -phénylglycine. Dans ces tableaux w_1 représente l'énergie de combustion du fil de coton, w_2 représente les corrections pour

TABLEAU 1

Grandeurs auxiliaires des substances utilisées *

Substance	Formule brute	M (g)	ρ (g cm ⁻³)	$-(\partial U/\partial P)_T$ (J g ⁻¹ atm ⁻¹)	C_p (J K ⁻¹ g ⁻¹)
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122,1232	1,320 [9]	0,01163 [9]	1,209 [9]
Colton	C ₁₁ H _{1,74} O _{0,887}	27,9910	1,5 [9]	0,029 [9]	1,7 [9]
N-phénylglycine	C ₈ H ₉ O ₂ N	151,1616	1,290	(0,013)	1,168
D- α -phénylglycine	C ₈ H ₉ O ₂ N	151,1616	1,327	(0,013)	1,173

* Les masses moléculaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1975 [8]. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

TABLEAU 2

Combustion de la N-phénylglycine

m(sub.) (g)	m(coton) (g)	m(Pl) (g)	$n_t(\text{HNO}_3)$ (mol $\times 10^4$)	ΔT (K)	$-\Delta U_{\text{imp}}$ (J)	$-w_1$ (J)	w_2 (J)	$-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
1,113658	0,001601	3,918245	10,9	2,04790	29853	26	101	4034,93
1,036216	0,001605	3,918328	9,4	1,90583	27782	27	89	4035,99
1,003832	0,001643	3,918271	9,0	1,81581	26907	27	86	4034,87
1,013640	0,001710	3,918288	8,5	1,86431	27177	28	83	4036,23
1,054712	0,001434	3,918254	8,2	1,93885	28263	24	83	4035,50
1,032116	0,001467	3,918292	9,3	1,89766	27663	24	88	4035,01
1,000285	0,001696	3,918220	8,9	1,81004	26823	28	85	4036,36
1,003418	0,001552	3,918223	9,0	1,84572	26906	26	86	4036,53
1,014502	0,001641	3,918213	9,1	1,86608	27202	27	87	4036,27

 $-\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = 4035,75 \pm 0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K}) = 4037,60 \pm 0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K}) = 396,71 \pm 0,57 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABLEAU 3

Combustion de la D- α -phénylglycine

$m(\text{sub.})$ (g)	$m(\text{colon})$ (g)	$m(\text{Pl.})$ (g)	$n_{\text{I}}(\text{HNO}_3)$ (mol $\times 10^4$)	ΔT (K)	$-\Delta U_{\text{IHP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	w_2 (J)	$-\Delta U_0^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol $^{-1}$)
0,997192	0,001475	3,918681	7,8	1,81179	26411	24	78	3988,05
0,976012	0,001462	3,918394	7,7	1,77292	25844	24	77	3986,99
0,957063	0,001587	3,918552	7,7	1,73920	25352	26	77	3988,05
1,006831	0,001520	3,918484	8,1	1,82897	26661	25	80	3987,06
0,980151	0,001592	3,918619	7,7	1,78022	25951	26	78	3986,22
1,008116	0,001579	3,918403	8,1	1,83115	26693	26	81	3986,56
1,000366	0,001593	3,918477	8,0	1,81663	26481	26	80	3985,56
$-\Delta U_0^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 3986,93 \pm 0,35 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-\Delta U_0^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 3988,79 \pm 0,35 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-\Delta U_0^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 415,53 \pm 0,63 \text{ kJ mol}^{-1}$								

TABLEAU 4

Enthalpies de sublimation de la *N*-phénylglycine et de la *D*- α -phénylglycine

Substance	<i>T</i> (K)	Nombre d'essais	$\Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
<i>N</i> -phénylglycine	351,76	5	116,16 ± 0,82	128 ± 2
	358,59	6	117,68 ± 0,72	
	365,35	7	114,07 ± 1,04	
	376,60	6	112,08 ± 0,61	
<i>D</i> - α -phénylglycine	438,46	5	139,91 ± 3,42	165 ± 6
	443,03	5	148,87 ± 2,18	
	446,99	4	146,19 ± 0,72	
	453,65	5	136,77 ± 1,35	

passer à l'état standard, ΔU_{IBP} représente la variation d'énergie interne de la bombe et de son contenu, $n_f(\text{HNO}_3)$ est le nombre de mole d'acide nitrique formé après la combustion, $m(\text{Pt})$ est la masse de platine (fil + creuset), ΔT est la variation de la température du système calorimétrique.

Enthalpies de sublimation

La faible pression de vapeur saturante à 298,15 K des deux substances étudiées nous a obligés à les sublimer à plusieurs températures comprises entre 350 K et 380 K pour la *N*-phénylglycine, 435 K et 455 K pour la *D*- α -phénylglycine. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 4. L'incertitude qui accompagne ces résultats tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage électrique du calorimètre. Quant à la valeur de $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$, elle a été obtenue comme indiqué dans réf. 1 par un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}(T)$. Ce traitement n'est correct que si l'on connaît le comportement de la substance avec la température entre 298,15 K et les températures auxquelles ont été faites les expériences. Ce travail a été réalisé par ATD et radiocristallographie. Il a permis de noter aucun changement de phase dans le cas de la *N*-phénylglycine jusqu'à sa température de décomposition située aux environs de 383 K. Par contre, la *D*- α -phénylglycine en présente un vers 335 K (mettant en jeu une énergie de 0.85 kJ mol⁻¹ *) puis reste stable jusqu'à sa température de décomposition située aux environs de 460 K. Par ailleurs, nous avons admis l'identité $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ à cause de la très faible pression de vapeur saturante des molécules étudiées.

Enfin, signalons que l'incertitude qui accompagne les différents résultats expérimentaux représente l'écart moyen σ_m .

* Dans le calcul de $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$, nous n'avons pas tenu compte de cette énergie, nettement inférieure à l'erreur expérimentale qui accompagne $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$.

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques consignées dans le Tableau 5 permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules. Parmi celles-ci, citons l'énergie réticulaire que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à $\Delta H_{\text{sub}}^0 - RT$) et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle on peut déterminer l'énergie des liaisons intramoléculaires.

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 (Tableau 5) et de celle des différents constituants, C, H, O et N que l'on emprunte aux tables [10] et qui valent respectivement: $716,67 \pm 0,44$, $217,997 \pm 0,006$, $249,17 \pm 0,10$ et $472,68 \pm 0,40$ kJ mol⁻¹, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [1,5]. Nous trouvons pour celle-ci les valeurs suivantes:

$$N\text{-phénylglycine: } \Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = 8935,07 \pm 2,73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D\text{-}\alpha\text{-phénylglycine: } \Delta H_{\text{a,exp}}^0(298,15 \text{ K}) = 8946,88 \pm 6,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

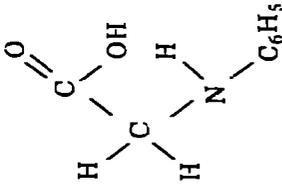
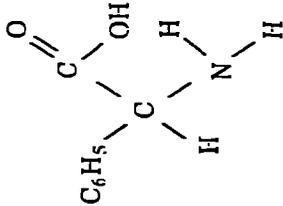
Le calcul de l'enthalpie d'atomisation de la molécule de *N*-phénylglycine a été fait en empruntant à nos publications antérieures [2,11] les valeurs énergétiques des différentes liaisons entre les atomes de cette molécule. Nous trouvons $\Delta H_{\text{a,calc}}^0(298,15 \text{ K}) = 8931,97$ kJ mol⁻¹ en parfait accord avec la valeur expérimentale puisqu'elle n'en diffère que de 0,035%. De ce fait, les enthalpies des liaisons C—N et C_b—N sont respectivement égales à 285,27 et 332,93 kJ mol⁻¹.

Nous avons procédé de façon analogue pour calculer l'enthalpie d'atomisation de la molécule de *D*- α -phénylglycine. Nous trouvons $\Delta H_{\text{a,calc}}^0(298,15 \text{ K}) = 8931,95$ kJ mole⁻¹. (Nous avons adopté pour $E(\text{C—C})$ hors cycle la valeur 343,23 kJ mol⁻¹, tirée de la molécule d'éthylbenzène). Cette valeur aussi est en bon accord avec l'expérience; elle n'en diffère que de 0,17%. Par conséquent, l'enthalpie des liaisons C—N est égale à 285,27 kJ mol⁻¹.

Les molécules de *D*- α -phénylglycine et de *N*-phénylglycine sont isomères; elles diffèrent de la glycine par la présence dans leur molécule d'un groupement phényle lié à un atome de carbone dans la *D*- α -phénylglycine et à un atome d'azote dans la *N*-phénylglycine. Si l'on compare leurs enthalpies de formation à l'état gazeux (qui sont négatives), on s'aperçoit que celle de la molécule de *D*- α -phénylglycine est inférieure en valeur absolue de 110 kJ à celle de la molécule de glycine [1] et supérieure de 11,8 kJ à celle de la molécule de *N*-phénylglycine. Celle-ci est donc moins stable que son isomère, la *D*- α -phénylglycine. La même observation avait été faite lors de l'étude des molécules de *L*- α -alanine et de sarcosine [2]. Il semblerait donc que les groupements méthyle ou phényle, lorsqu'ils sont portés par l'atome d'azote, rendent les molécules moins stable que celles dans lesquelles ils sont portés par un atome de carbone. Dans cet ordre d'idées, il faut noter que les liaisons C—(CH₃) et C—(C₆H₅) respectivement dans les molécules de *L*- α -alanine et de *D*- α -phénylglycine ont pour enthalpies 335,42 et 351,56 kJ mol⁻¹ [11]. Ces

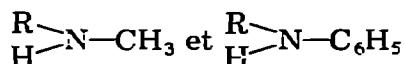
TABLEAU 5

Fonctions thermodynamiques de la *N*-phénylglycine et de la *D*- α -phénylglycine

Substance	Formule	$-\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol^{-1})	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol^{-1})	$-\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ (kJ mol^{-1})
<i>N</i> -phénylglycine		$396,71 \pm 0,57$	128 ± 2	$268,71 \pm 2,08$
<i>D</i> - α -phénylglycine		$445,53 \pm 0,63$	165 ± 6	$280,53 \pm 6,03$

valeurs sont nettement plus fortes que $E(\text{N}-(\text{CH}_3)) = 285,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans la sarcosine et $E(\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_5)) = 332,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans la *N*-phényl-glycine. Quant à la différence de 110 kJ, elle est due à la contribution du groupement C_6H_5 . On observe la même chose (qualitativement et quantitativement) en comparant les enthalpies molaires de formation à l'état gazeux des molécules d'éthylbenzène et d'éthane par exemple [12].

Enfin, si l'on compare entre elles, d'une part les enthalpies molaires de formation à l'état gazeux des molécules de *L*- α -alanine et de *D*- α -phényl-glycine et, d'autre part, celles des molécules de propane et d'éthylbenzène, on constate une parfaite équivalence. De plus, on retrouve la différence entre les $\Delta H_f^\circ(\text{g}, 298,15 \text{ K})$ des deux premières molécules (qui est égale à 134,2 kJ) dans le cas des deux autres molécules. C'est là, à notre avis, une preuve de la validité de la notion de transférabilité des énergies de liaison d'une molécule à une autre. Aussi, il y a tout lieu de croire que la différence (en valeur absolue) observée entre les enthalpies molaires de formation à l'état gazeux des molécules de sarcosine et de *N*-phényl-glycine (qui est de 98,5 kJ) doit se retrouver si l'on compare entre elles ces mêmes grandeurs pour les binômes



dont les valeurs, malheureusement, sont absentes dans la littérature.

CONCLUSION

Les valeurs de $E(\text{C}-\text{N})$ et $E(\text{C}_b-\text{N})$ trouvées précédemment [2,11] nous ont permis de calculer l'enthalpie d'atomisation des molécules de *N*-phényl-glycine et de *D*- α -phényl-glycine; celles-ci sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

Les observations faites au sujet de la stabilité relative des molécules isomères sarcosine et *L*- α -alanine [2] se retrouvent ici avec les molécules de *N*-phényl-glycine et de *D*- α -phényl-glycine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.N. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 2 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1978) 50.
- 3 E. Fischer et F. Wrede, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Math. Phys. Kl.*, (1904) 687.
- 4 R. Sabbah, S.N. Ngauv, M. Nabavian et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 545.
- 5 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 6 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 7 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 8 Atomic weights of the elements 1975, *Pure Appl. Chem.*, 47 (1976) 75.
- 9 W.D. Good et N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 10 Report of the CODATA Task group on key values for thermodynamics, 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 11 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 12 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.