

## ÉTUDE THERMOCHEMIQUE DES SELS ALCALINS DE QUELQUES AMINO-ACIDES

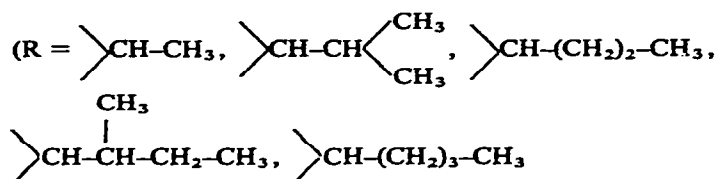
MAURICE A. BERNARD, NICOLE BOIS ET MICHELLE DAIREAUX

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 19 février 1975)

### ABSTRACT

Standard enthalpies of formation of alkaline earth salts  $M(\text{NH}_2\text{RCOO})$  of several amino acids



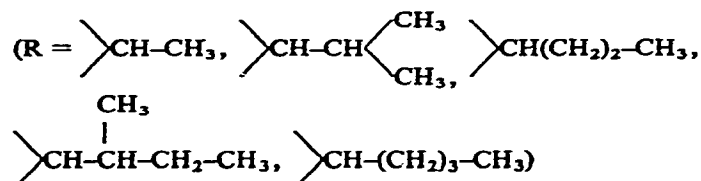
are determined by calorimetry.

The thermochemical radii, the standard enthalpies of formation and the protonic affinities of ions  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$  in the gaseous state are calculated.

In the case of unbranched carbon chain amino acids, the thermochemical radii are an approximately linear function of protonic affinities of their conjugate bases.

### RÉSUMÉ

Nous avons déterminé par calorimétrie les enthalpies standards de formation des sels alcalins  $M(\text{NH}_2\text{RCOO})$  de quelques amino-acides :

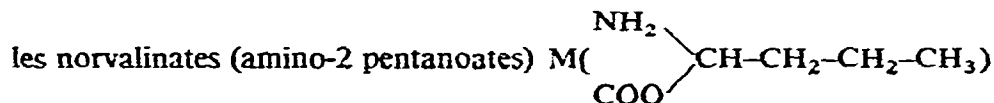
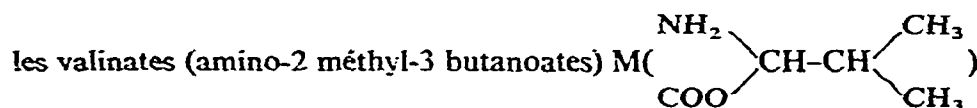
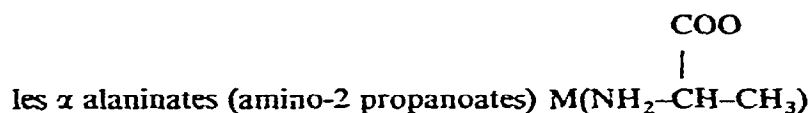


Nous avons calculé les rayons thermochimiques, les enthalpies standards de formation et les affinités protoniques des ions  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$  à l'état gazeux.

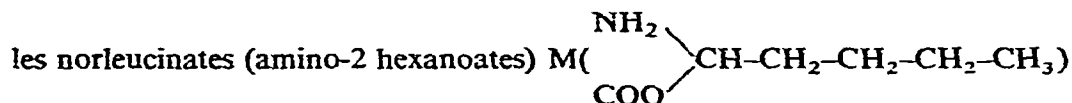
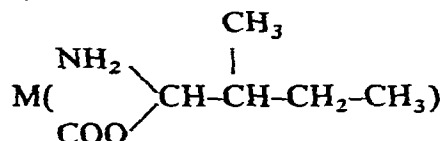
Dans le cas des amino-acides à chaîne carbonée non ramifiée, nous constatons que les rayons thermochimiques sont sensiblement fonction affine des affinités protoniques des bases conjuguées correspondantes.

## INTRODUCTION

Ce travail prolonge des études effectuées au laboratoire sur les carbamates métalliques  $M(\text{NH}_2\text{COO})^{1,2}$ , sur les glycinates métalliques  $M(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^3$  et sur les  $\beta$  alaninates métalliques  $M(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})^4$ . Nous avons orienté nos recherches vers la thermochimie des sels alcalins d'amino-acides suivants :



les isoleucinates (amino-2 méthyl-3 pentanoates)



$M = \text{Li}, \text{Na}$  et  $\text{K}$ .

Nous nous sommes limités aux amino-acides de commercialisation courante (c'est pourquoi nous n'avons pas envisagé l'étude de sels d'amino-acides dont la chaîne carbonée serait formée de quatre carbones) et nous avons essayé de regrouper un amino-acide simple avec ses homologues supérieurs. Par exemple, l' $\alpha$  alanine, la norvaline et la norleucine, sont les homologues supérieurs de la glycine.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Préparation des produits*

L'action de la glycine sur les nitrates alcalins dissous dans l'ammoniac liquide permet d'isoler les glycinates alcalins<sup>5</sup>. Ce mode opératoire n'est pas généralisable aux sels alcalins des autres amino-acides.

Nous les avons isolé par la réaction de Voss et Guttman<sup>6</sup> c'est-à-dire par action de l'amino-acide sur une solution diluée du métal dans l'ammoniac. Ces réactions

sont particulièrement violentes, la coloration caractéristique du métal dans l'ammoniac liquide disparaît rapidement et un précipité très fin, blanc, difficile à filtrer, apparaît progressivement. Les composés obtenus sont lavés, filtrés et mis à dégazer dans un récipient muni d'une colonne à chlorure de calcium. Nous avons ainsi préparé les sels de lithium, sodium et potassium de la  $\beta$  alanine, l' $\alpha$  alanine, la valine, la norvaline, l'isoleucine et la norleucine. Ces produits blancs, pulvérulents et très hygroscopiques n'ont pas été, à notre connaissance, signalés dans la littérature, à l'exception des  $\alpha$  et  $\beta$  alaninates de sodium mentionnés sans précisions sur leur préparation<sup>6</sup>. Les pourcentages expérimentaux en carbone, hydrogène, azote et métal des composés préparés sont en bon accord avec les pourcentages théoriques correspondants.

#### *Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures a déjà été décrit<sup>7</sup>. Les essais ont été effectués dans un calorimètre isolé thermiquement par du polystyrène expansé. Le produit est placé dans une capsule en polythène flottant sur le liquide. L'agitation permet une mise en solution rapide. Une masse connue (0,2 g) du produit à étudier dissoute dans 200 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide nitrique 2N ou d'eau provoque un dégagement ou une absorption de chaleur. De ce fait, la variation de température qui en résulte est décelée à l'aide d'un faisceau de quatre thermistances sondes en parallèle de 100 k $\Omega$  chacune (Coprime R.T.C.) plongeant dans la solution. Ce groupe de thermistances est placé dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone, les diagonales étant occupées par un accumulateur de 6 V et un suiveur de spot enregistreur (enregistreur potentiométrique Tacussel Type EPL 1B). Le courant de déséquilibre ainsi créé provoque le déplacement du spot de l'enregistreur.

L'étalonnage est effectué par dissolution dans les mêmes conditions opératoires d'une masse convenable soit de carbonate disodique pur pour les déterminations en milieu acide, soit de nitrate de sodium pour les déterminations dans l'eau (l'ordre de grandeur de la sensibilité est généralement d'une calorie pour un millimètre).

Toutes nos mesures ont été effectuées au voisinage de 298 K afin d'obtenir les grandeurs de référence sans correction (grandeurs standards).

La principale cause d'erreur est dans l'appréciation de la déviation enregistrée qui est de l'ordre de 10 à 60 mm. Les produits étant particulièrement hygroscopiques, nous devons effectuer rapidement la pesée des prises d'essais afin de minimiser cette autre cause d'erreur.

Les valeurs données pour les enthalpies de dissolution correspondent à la moyenne de dix déterminations pour chaque composé. Dans ces conditions opératoires, une étude critique des résultats obtenus nous montre que l'intervalle d'incertitude des mesures est toujours inférieur à 3%.

## RÉSULTATS

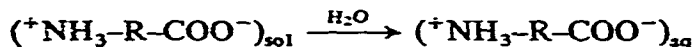


### *Détermination des enthalpies standards de formation des espèces présentes en solution*

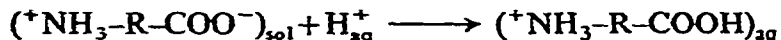
Nous avons déterminé les enthalpies standards de formation des ions dipolaires

$(^+\text{NH}_3\text{-R-COO}^-)_{\text{aq}}$  par dissolution de l'acide-amino dans l'eau et celles des cations  $(^+\text{NH}_3\text{-R-COOH})_{\text{aq}}$  par dissolution de l'acide-amino dans l'acide nitrique 2N.

En effet, dans l'eau le bilan de la dissolution peut s'écrire :



En milieu acide, la réaction peut s'écrire :



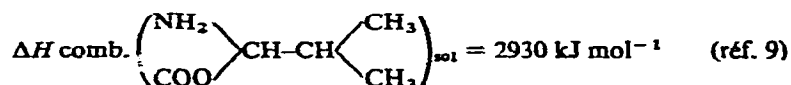
Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les enthalpies standards de formation des acides-amino étudiés. Nous avons trouvé ces valeurs dans des tables thermo-

TABLEAU 1

## ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION DES AMINO-ACIDES ÉTUDIÉS

Composés	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Référence
$^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$	$-554,3 \pm 0,8$	4
$^+\text{NH}_3$   -COO-CH-CH <sub>3</sub>	$-563,1 \pm 0,7$	8
$^+\text{NH}_3$   -COO-CH-CH-              CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	$-614,5 \pm 1,5$	9
$^+\text{NH}_3$   -COO-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	$-603,6 \pm 0,8$	8
$^+\text{NH}_3$   -COO-CH-              CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	$-634,5 \pm 1,8$	8
$^+\text{NH}_3$   -COO-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	$-638,7 \pm 1,2$	8

chimiques<sup>8</sup> à l'exception de celle de la valine que nous avons calculée à partir de la chaleur de combustion :



Nous avons dans un article antérieur évalué l'enthalpie standard de formation de la  $\beta$  alanine<sup>4</sup>. Nous avons déterminé pour chaque acide-amino la variation d'enthalpie relative à la dissolution dans l'eau ( $\Delta H_1$ ) et la variation d'enthalpie relative à la

dissolution dans l'acide nitrique 2N ( $\Delta H_2$ ). Les conditions opératoires permettent de négliger l'influence de la force ionique sur les résultats.

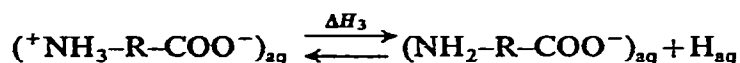
Connaissant la valeur de  $\Delta H_1$ , nous pouvons en déduire la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'ion  $(^+NH_3-R-COO^-)_{aq}$  (Tableau 2). De même, connaissant la valeur de  $\Delta H_2$ , nous pouvons en déduire la valeur de l'enthalpie standard

TABLEAU 2

DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES IONS  
 $(^+NH_3-R-COO^-)_{aq}$  ET  $(^+NH_3-R-COOH)_{aq}$

R	$\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^{\circ 298}$ $(^+NH_3-R-COO^-)_{aq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^{\circ 298}$ $(^+NH_3-R-COOH)_{aq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	8,4	3,0	-545,9 ± 1,1	-551,3 ± 0,9
$\diagup$ CH-CH <sub>3</sub>	10,9	7,9	-552,5 ± 1	-555,1 ± 0,9
$\diagup$ CH-CH $\begin{matrix} \diagup$ CH <sub>3</sub> \\ \diagdownCH <sub>3</sub>	8,0	4,2	-606,5 ± 1,7	-610,3 ± 1,6
$\diagup$ CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	5,9	2,9	-597,7 ± 1	-600,7 ± 0,9
$\diagup$ CH $\begin{matrix}   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	5,4	2,5	-629,1 ± 2	-632,0 ± 1,9
$\diagup$ CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	5,0	2,2	-633,7 ± 1,3	-636,5 ± 1,4

de formation de l'ion  $(^+NH_3-R-COOH)$  (Tableau 2). Dans ce tableau, nous précisons l'intervalle d'incertitude pour chaque enthalpie standard de formation déterminée. Pour l'estimation de ces intervalles d'incertitude, nous avons tenu compte des marges d'erreurs signalées par les auteurs qui ont déterminé les enthalpies standards de formation des amino-acides correspondants (Tableau 1). D'autre part, nous avons adopté une marge d'erreur de 3 % sur les déterminations des enthalpies de dissolution. Nous avons relevé dans les tables de constantes de dissociation<sup>10</sup> les valeurs de la constante  $K_2$  relatives à l'équilibre :



à différentes températures.

En portant sur un graphe  $-\log K_2$  en fonction de  $10^3/T$ , la pente de la droite obtenue permet de déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_3$  relative à la réaction

considérée (Figs. 1 et 2). Pour l' $\alpha$  alanine et la  $\beta$  alanine, les valeurs ont déjà été données dans un article antérieur<sup>4</sup>. Nous en déduisons pour chaque amino-acide la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'ion  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)_{\text{aq}}$  (Tableau 3).

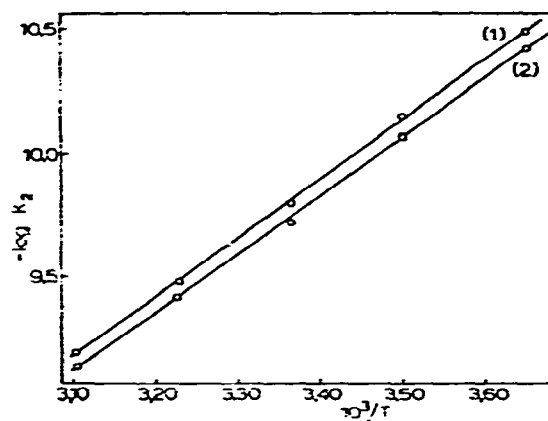
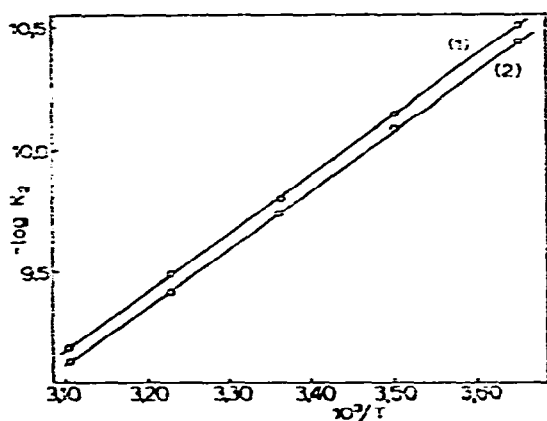


Fig. 1. Courbes représentatives de la fonction  $-\log K_2 = f(10^3/T)$  relatives à la norvaline (1) et à la valine (2).

Fig. 2. Courbes représentatives de la fonction  $-\log K_2 = f(10^3/T)$  relatives à la norleucine (1) et à l'isoleucine (2).

TABLEAU 3

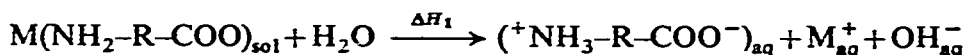
ENTHALPIES DE FORMATION DES IONS  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)_{\text{aq}}$

R	$\Delta H_3$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)_{\text{aq}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2$	47,2	-498,7
$\text{>CH-CH}_3$	44,7	-507,5
$\text{>CH-CH(CH}_3)_2$	44,6	-561,9
$\text{>CH-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	45,5	-552,2
$\text{>CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$	45,6	-583,5
$\text{>CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	46,1	-590,4

Détermination des enthalpies standards de formation des sels de lithium, de sodium, et potassium des amino-acides considérés

Nous avons déterminé ces enthalpies de formation par dissolution dans l'eau à 298 K.

Le bilan de la réaction, vérifié par mesure du pH, peut s'écrire :



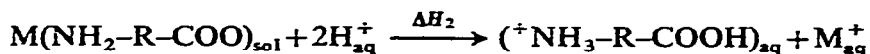
La variation d'enthalpie mesurée, ramenée à une mole de produit, soit  $\Delta H_1$ , permet à l'aide des tables thermochimiques<sup>11</sup> et des valeurs déterminées précédemment de calculer l'enthalpie standard de formation des sels alcalins étudiés. Les valeurs trouvées figurent dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DES SELS ALCALINS  
DES AMINO-ACIDES (DISSOLUTION DANS L'EAU)

R	M	$\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ$ 298 M(NH <sub>2</sub> -R-COO) (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{>CH-CH}_3$	Li	-11,8	-762,4 ± 1,4
	Na	-36,7	-699,3 ± 2,1
	K	-18,4	-729,0 ± 1,6
$\text{>CH-CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Li	-24,6	-804,2 ± 2,5
	Na	-60,1	-730,2 ± 2,9
	K	-36,2	-765,4 ± 2,8
$\text{>CH-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	Li	-5,1	-817,6 ± 1,2
	Na	-33,2	-748,6 ± 2
	K	-8,8	-784,2 ± 1,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{>CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	Li	-18,0	-833,5 ± 2,5
	Na	-48,5	-764,5 ± 3,5
	K	-20,0	-804,2 ± 2,6
$\text{>CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	Li	-7,5	-848,5 ± 1,7
	Na	-37,2	-780,4 ± 2,6
	K	-7,9	-820,9 ± 1,7

Nous avons pu vérifier ces résultats en mesurant les enthalpies de dissolution dans l'acide nitrique 2N à 298 K. Cette dissolution dans les conditions opératoires, correspond à l'équation suivante :

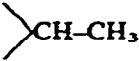
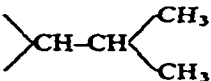
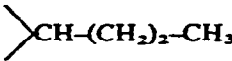
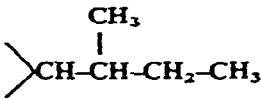
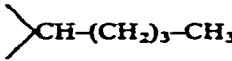


Les enthalpies de dissolution ramenées à une mole, soit  $\Delta H_2$ , permettent le calcul des

enthalpies de formation standards  $\Delta H_f^{\circ}_{298}$  (Tableau 5). Ces valeurs sont en bon accord avec celles du Tableau 4. Les résultats concernant les  $\alpha$  alanines, les valines, les norvalines, les isoleucines et les norleucines métalliques, sont originaux. Les valeurs relatives aux  $\beta$  alanines métalliques ont été publiées dans un article antérieur<sup>4</sup>.

TABLEAU 5

ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DES SELS ALCALINS  
DES AMINO-ACIDES (DISSOLUTION DANS HNO<sub>3</sub> 2N)

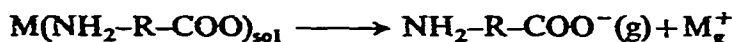
R	M	$\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^{\circ}_{298} M(NH_2-R-COO)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
	Li	-71,5	-767,6 ± 2,3
	Na	-96,6	-698,5 ± 2,8
	K	-78,2	-727,7 ± 2,5
	Li	-85,3	-803,0 ± 3,3
	Na	-118,3	-731,5 ± 4
	K	-94,5	-766,6 ± 3,5
	Li	-62,3	-816,4 ± 2,2
	Na	-94,0	-746,5 ± 2,8
	K	-66,0	-785,4 ± 2,2
	Li	-75,7	-834,7 ± 3,4
	Na	-109,1	-762,8 ± 4,1
	K	-80,3	-802,6 ± 3,5
	Li	-66,5	-849,4 ± 2,6
	Na	-97,8	-778,7 ± 3,3
	K	-69,8	-821,8 ± 2,6

Nous précisons dans le Tableau 4 les intervalles d'incertitudes. Ces derniers tiennent compte des marges d'erreurs relatives d'une part aux enthalpies standards de formation des ions (Tableau 2), et d'autre part, aux enthalpies de dissolution des sels étudiés (estimées à 3% pour les dissolutions dans l'eau et à 2% pour les dissolution dans l'acide nitrique 2N car les déviations enregistrées dans ce cas sont plus importantes).

## DISCUSSION

*Calcul du rayon thermochimique et de l'enthalpie standard de formation de l'ion (NH<sub>2</sub>-R-COO<sup>-</sup>) à l'état gazeux*

La variation d'enthalpie de la réaction :





correspond par définition à l'énergie réticulaire de  $M(\text{NH}_2\text{-R-COO})_{\text{sol}}$ . En l'absence de toutes données sur la structure cristalline, cette énergie réticulaire peut se calculer de façon approchée (le composé étant supposé de structure ionique) par la formule de Kapustinskii<sup>12</sup> :

$$U = \frac{2401}{r_c + r_a} \left( 1 - \frac{0,345}{r_c + r_a} \right)$$

les unités utilisées sont le kilojoule et l'angström,  $r_c$  et  $r_a$ , les rayons thermochimiques du cation et de l'anion associés. Comme :

$$U = \Delta H_f^\circ(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)_g + \Delta H_f^\circ(\text{M}^+)_g - \Delta H_f^\circ M(\text{NH}_2\text{-R-COO})_{\text{sol}}$$

L'application de ces deux relations au cas de deux sels alcalins d'un amino-acide donné permet de déterminer le rayon thermochimique de l'ion  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$  et son enthalpie de formation à l'état gazeux. Nous avons choisi pour ce calcul les sels de sodium et de potassium. Nous n'avons pas pris le sel de lithium car la valeur du rayon de l'ion  $\text{Li}^+$  est mal connue et varie considérablement suivant les différentes tables de constantes.

Les enthalpies standards de formation de  $\text{Na}_g^+$  et de  $\text{K}_g^+$  sont les suivantes<sup>11</sup> :

$$\Delta H_f^\circ(\text{Na}^+)_g = 610,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{K}^+)_g = 514,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Les valeurs adoptées pour les rayons des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont celles proposées par Goldschmidt<sup>13</sup> :

$$r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$$




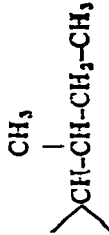

$$r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$$

Le calcul par approximations successives du rayon de l'ion  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$  permet de calculer les énergies réticulaires des sels de sodium et de potassium pour les différents amino-acides. Nous en déduisons la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'ion  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$  à l'état gazeux.

Nous avons regroupé dans le Tableau 6 les résultats concernant les  $\alpha$  alanines, les valinates, les norvalinates, les isoleucines et les norleucines métalliques. Nous y avons adjoint les valeurs signalées antérieurement relatives aux glycines<sup>5</sup> et aux  $\beta$  alanines métalliques<sup>4</sup>. Nous pouvons faire quelques remarques en comparant les rayons thermochimiques trouvés.

Le rayon de l'ion norvalinate  $\left( \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{array} \right) \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$  est supérieur de 0,30 Å à celui de l'ion  $\alpha$  alaninate :  $\left( \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{array} \right) \text{CH-CH}_3$ . Du fait de l'allongement de

TABLEAU 6  
 DÉTERMINATION DU RAYON ET DE L'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DE L'ION (NH<sub>3</sub>-R-COO<sup>-</sup>)<sub>0</sub>

R	r (NH <sub>3</sub> -R-COO <sup>-</sup> ) (Å)	U <sub>Na</sub> (NH <sub>3</sub> -R-COO) <sub>tot</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	U <sub>K</sub> (NH <sub>3</sub> -R-COO) <sub>tot</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>f,299</sub> (NH <sub>3</sub> -R-COO <sup>-</sup> ) <sub>0</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,88	738,2	667,5	-562,6
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,10	692,2	629,5	-620,3
 -CH-CH <sub>3</sub>	1,99	714,4	647,9	-594,4
	2,16	680,5	619,9	-661,3
	2,29	656,7	600,2	-700,1
	2,31	653,3	596,9	-719,8
	2,43	632,8	579,8	-756,2

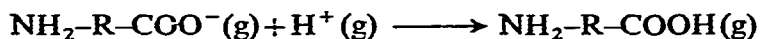
la chaîne par addition de deux groupements  $\text{CH}_2$ , le rayon thermochimique a augmenté de 0,30 Å, soit 0,15 Å pour un  $\text{CH}_2$ .

L'allongement de la chaîne par addition d'un  $\text{CH}_2$  lors du passage de l'ion norvalinate (  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COO}^- \end{array}$  ) à l'ion norleucinate (  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COO}^- \end{array}$  ) provoque une augmentation du rayon thermochimique de 0,14 Å.

Nous pouvons faire une autre remarque en comparant les rayons thermochimiques des ions norvalinate et valinate d'une part, et des ions norleucinate et isoleucinate d'autre part. La ramification de la chaîne carbonée au niveau du carbone 3 provoque une diminution du rayon thermochimique de 0,13 Å dans le premier cas et de 0,12 Å dans le second cas. Ces valeurs sont donc très voisines.

*Enthalpie de formation de l'acide-amino à l'état gazeux et affinité protonique de l'ion  $\text{NH}_2\text{-R-COO}^-$*

Par définition, l'affinité protonique de l'ion ( $\text{NH}_2\text{-R-COO}^-$ ) correspond à l'opposé de la variation d'enthalpie ( $-\Delta H$ ) pour la réaction



Les enthalpies de formation des acides-amino à l'état gazeux sont inconnues mais elles peuvent être calculées approximativement par la méthode d'Andersen

TABLEAU 7

ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DE  $(\text{NH}_2\text{-R-COOH})_g$  ET AFFINITÉS PROTONIQUES DES IONS  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$

R	$\Delta H_f^\circ$ $(\text{NH}_2\text{-R-COOH})_g$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Affinité protonique ( $\text{NH}_2\text{-R-COO}^-$ ) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$-\text{CH}_2$	-415,1	1388
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2$	-433,9	1383
$\diagup\text{CH-CH}_3$	-442,7	1350
$\diagup\text{CH-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	-492,0	1367
$\diagup\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$	-486,1	1321
$\diagup\text{CH-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	-513,3	1329
$\diagup\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$	-507,9	1287

et al.<sup>14,15</sup>. Le groupe de base utilisé étant  $\text{CH}_4$ , les substitutions convenables permettent d'aboutir à  $(\text{NH}_2\text{-R-COOH})$ .

Nous avons rassemblé dans le Tableau 7 les enthalpies standards de formation des amino-acides à l'état gazeux ainsi que les affinités protoniques des ions  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$ .

La diminution des affinités protoniques lorsque la chaîne carbonée s'allonge et se ramifie est conforme à ce qui est observé pour l'acidité protonique en phase vapeur<sup>16</sup>. Cette acidité augmentant en effet en règle générale avec la substitution part des groupes alkyles polarisables, l'affinité protonique de la base conjuguée doit diminuer.

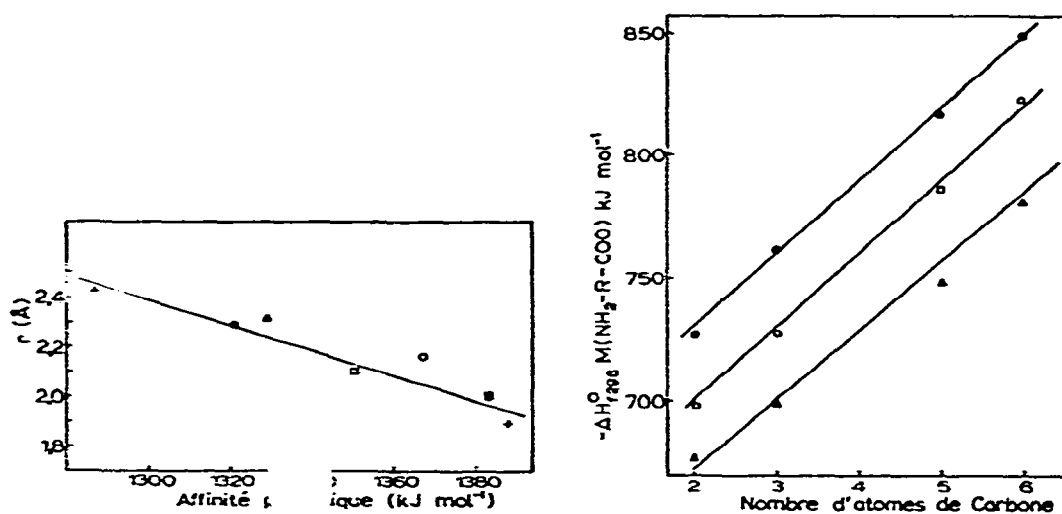


Fig. 3. Rayons thermochimiques en fonction des affinités protoniques des ions  $(\text{NH}_2\text{-R-COO}^-)$ .

R = +,  $-\text{CH}_2$ ; ■,  $\text{>CH-CH}_3$ ; □,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ; ○,  $\text{>CH-CH}$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ; ●,  $\text{>CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ;

△,  $\text{>CH-CH}$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{matrix}$ ; ▲,  $\text{>CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ .

Fig. 4. Enthalpies standards de formation des sels alcalins  $\text{M(NH}_2\text{-R-COO)}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone des amino-acides à chaîne non ramifiée. M = ●, Li; △, Na; ○, K.

Il est intéressant de constater que les rayons thermochimiques des amino-acides étudiés sont sensiblement fonction affine des affinités protoniques des bases conjuguées correspondantes (Fig. 3). La corrélation est bonne pour la glycine, l' $\alpha$  alanine, la  $\beta$  alanine, la norvaline et la norleucine à chaîne carbonée non ramifiée. D'une façon identique, les enthalpies de formation des sels de lithium, sodium et potassium, des amino-acides sont sensiblement fonctions affines du nombre d'atomes de carbone de ces amino-acides (Fig. 4). Là encore, la corrélation est bonne pour les composés à chaîne carbonée non ramifiée (glycine,  $\alpha$  alanine, norvaline et norleucine).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. A. Bernard, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 81.
- 2 M. M. Borel, *Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques*, Caen, 1971.
- 3 N. Bois, *Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques*, Caen, 1972.
- 4 M. A. Bernard, N. Bois et M. Daireaux, *Bull. Soc. Chim.*, 1-2 (1974) 27.
- 5 M. A. Bernard, A. Busnot et N. Decker, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1970) 2475.
- 6 Voss et Guttman, *Ber.*, 63 (1930) 1726.
- 7 M. A. Bernard et M. M. Borel, *Bull. Soc. Chim.*, 6 (1968) 2362.
- 8 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London and New York, 1970.
- 9 E. W. Washburn, C. J. West, N. E. Dorsey et F. R. Bichowsky, *International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology*, Mac Graw-Hill, New York and London, 1929.
- 10 D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.
- 11 D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur., Stand. U.S., Circ. 500, 1952, 1961 et 1968.
- 12 A. F. Kapustinskii, *Z. Phys. Chem., Leipzig*, 22 (B) (1963) 257. A. F. Kapustinskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk*, 1948, p. 398.
- 13 Goldschmidt, Barth, Holmsem, Laude et Zachariassen, *Skrift Norsk. Videns. Akad.*, 2 (1926) 117.
- 14 J. W. Andersen, G. H. Beyer et K. M. Watson, *Nat. Petrol. News Tech. Sec.*, 36 (1944) R476.
- 15 G. J. Janz, *Estimation of Thermodynamic Properties of organic Compounds*, Academic Press, New York, 1958.
- 16 C. Agami, *Bull. Soc. Chim.*, 5-6 (1974) 869.