

THERMODYNAMIQUE DE COMPOSES AZOTES. X. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE QUELQUES ACIDES ω -AMINES

STAVROULA SKOULIKA et RAPHAËL SABBAH *

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

(Reçu le 22 juillet 1982)

ABSTRACT

In order to determine energetical values for intra- and intermolecular bonds in ω -aminoacids which have the zwitterion configuration within the crystal lattice $\text{H}_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, five compounds of this family for which $n = 2, 3, 4, 5$ and 7 were studied by calorimetry. The energies for Van der Waals and hydrogen bonds which link together the molecules in the crystal were determined from the values of the enthalpy of sublimation.

A comparison of the experimental values for the enthalpy of formation of these compounds in the gaseous state with the values calculated using Benson's scheme, showed that ω -aminoacids take the molecular structure in the vapour phase, resulting from a proton transfer which occurs in the crystalline state between two molecules linked together with a hydrogen bond ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O} \rightarrow \text{N}\dots\text{H}-\text{O}$) with rearrangement of the electronic charges in these molecules.

RESUME

Dans le but de déterminer les grandeurs énergétiques des liaisons intra- et intermoléculaires qui existent dans les acides ω -aminés qui, à l'état solide, sont représentés par la formule $\text{H}_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, nous avons étudié par calorimétrie cinq membres de cette série pour lesquels $n = 2, 3, 4, 5$ et 7 .

A partir des valeurs de l'enthalpie de sublimation de ces acides, nous avons pu déterminer les contributions énergétiques dues aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogène qui participent à la cohésion des molécules dans le cristal.

Enfin, la comparaison des valeurs expérimentales de l'enthalpie de formation à l'état gazeux avec celles qui sont calculées à partir de la méthode de contributions de groupes de Benson, tend à prouver que les molécules des acides ω -aminés prennent la forme neutre en passant à la phase gazeuse, résultat d'un transfert de proton à l'état solide entre deux molécules voisines liées par liaison hydrogène ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O} \rightarrow \text{N}\dots\text{H}-\text{O}$) avec réarrangement des charges électroniques à l'intérieur de celles-ci.

* A qui les demandes de tirés à part doivent être adressées.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude thermodynamique de substances azotées, commencée au laboratoire il y a quelques années, dans le but de déterminer le lien qui existe entre grandeurs énergétiques et structure, nous avons étudié les cinq acides ω -aminés suivants: amino-3 propanoïque, amino-4 butanoïque, amino-5 pentanoïque, amino-6 hexanoïque, et amino-8 octanoïque. Ces substances jouent un rôle de tout premier plan en biologie et dans l'industrie des textiles synthétiques.

Une recherche bibliographique nous a montré que ces substances ont été très peu étudiées du point de vue thermodynamique. Aussi, ne trouve-t-on, dans la littérature, qu'une seule valeur de l'enthalpie de combustion des acides amino-4 butanoïque, amino-5 pentanoïque, et amino-6 hexanoïque [1]. Afin de déterminer l'enthalpie de formation aux états condensé et gazeux de ces substances, il est nécessaire de connaître leurs enthalpies de combustion et de sublimation. Nous avons alors décidé de déterminer, par calorimétrie de changement d'état, l'enthalpie de sublimation des cinq acides qui nous intéressent. En ce qui concerne la détermination de leur enthalpie de combustion, nous avons étudié par calorimétrie de combustion les acides amino-3 propanoïque, amino-4 butanoïque et amino-6 hexanoïque [2], emprunté cette valeur à la réf. 3 pour l'acide amino-5 pentanoïque et calculé cette grandeur pour l'acide amino-8 octanoïque.

Par ailleurs, les acides ω -aminés étant beaucoup moins étudiés que les acides α -aminés, nous nous sommes souvent servis de travaux réalisés sur ces derniers pour expliquer le comportement de nos substances. Ceci nous paraît justifié dans la mesure où ces deux groupes de composés ont des structures et des propriétés physiques voisines [4].

Après avoir examiné la structure des substances étudiées aux états condensé et gazeux, nous avons cherché à mettre en évidence la relation qui existe entre l'énergie de cohésion des molécules dans le réseau cristallin et leur enthalpie de sublimation. Celle-ci dépend de plusieurs termes énergétiques que nous avons essayé de déterminer. Il nous a aussi été possible d'établir certaines corrélations entre l'enthalpie de sublimation et la structure des molécules étudiées et de proposer une valeur pour l'enthalpie des liaisons hydrogène présentes dans leur réseau cristallin.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

Tous les acides ω -aminés utilisés sont des produits Fluka "puriss" à l'exception de l'acide amino-5 pentanoïque de qualité "purum" que nous avons recristallisé à partir d'une solution aqueuse. Leur analyse par chro-

matographie en phase gazeuse n'a permis de déceler aucune impureté, en nature et en quantité, incompatible avec l'exactitude et la reproductibilité de nos mesures. Avant d'être étudiées, les substances sont pulvérisées dans un mortier en agate, étuvées pendant 24 h à 350 K puis stockées dans un dessiccateur à potasse.

Technique, mode opératoire et résultats

L'enthalpie de sublimation des substances qui nous intéressent a été obtenue par calorimétrie en utilisant l'appareillage et le mode opératoire indiqués dans la réf. 5. La sensibilité du système détecteur a été de $1,2 \mu\text{V mm}^{-1}$ dans tous les cas. A titre indicatif, nous avons utilisé des piles Calvet en chromel-constantan dont la sensibilité est de $66 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 298,15 K et varie très peu avec la température. Le coefficient d'étalonnage du système calorimétrique est déterminé à chaque température par effet Joule. Celui-ci, restant pratiquement constant dans l'intervalle de température qui nous intéresse, est égal à $(1,0665 \pm 0,0007) 10^{-3} \text{ J mm}^{-2}$. Les cinq acides ω -aminés, faisant l'objet de ce travail, ont une pression de vapeur saturante inférieure à 10^{-5} Torr à 298,15 K. Nous avons donc été obligés de travailler à des températures comprises entre 383 et 407 K. Pour chaque substance, des mesures ont été faites à plusieurs températures. Dans tous les cas, nous nous sommes arrangés pour avoir un débit massique constant et mesurable et pour limiter la durée d'une expérience à huit heures environ afin d'éviter les erreurs sur l'aire des thermogrammes provoquées par des changements éventuels de la ligne de base. Dans ces conditions, nous avons été contraints d'utiliser de faibles masses de produit (de l'ordre de 10 mg) et des trous d'effusion dont le diamètre était quelquefois relativement important (de l'ordre de 5 mm).

Vu la faible pression de vapeur saturante de nos substances, on passe de l'enthalpie de sublimation $\Delta H_{\text{sub}}(T)$, obtenue expérimentalement, à l'enthalpie standard de sublimation $\Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ en admettant l'identité $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$.

Quant au calcul de l'enthalpie de sublimation à 298,15 K, on se sert de la relation suivante

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = \Delta H_{\text{sub}}^0(T) + \int_T^{298,15\text{K}} [C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})] dT$$

dans laquelle la différence $[C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})]$ représente la pente en chaque point de la courbe $\Delta H_{\text{sub}}^0 = f(T)$. Pour déterminer la valeur de cette pente, il est indispensable de connaître, d'une part, celles de $C_p^0(\text{g})$ et de $C_p^0(\text{s})$ et, d'autre part, le comportement thermique de nos substances dans l'intervalle de température compris entre 298,15 K et T . L'étude de ce comportement a été faite par analyse thermique différentielle. Les thermogrammes ainsi obtenus dans le cas des acides amino-3 propanoïque, amino-4 butanoïque et

amino-6 hexanoïque n'indiquent aucune transformation entre la température ambiante et celle de décomposition. Par contre, dans le cas des acides amino-5 pentanoïque et amino-8 octanoïque, on constate la présence d'un très faible effet thermique aux environs de 335 K pour le premier et de 311 K pour le second. Les énergies relatives à ces deux effets étant très faibles par rapport à l'erreur expérimentale, nous n'en avons pas tenu compte au moment du calcul de l'enthalpie de sublimation à 298,15 K.

En ce qui concerne la capacité thermique à l'état gazeux de nos substances, $C_p^0(g)$, nous l'avons calculée à l'aide d'une méthode de contributions de groupes [6]. Avant de l'utiliser, nous l'avons testée en calculant les $C_p^0(g)$ de certaines substances organiques et en les comparant aux valeurs expérimentales [7-10]. Les résultats obtenus montrent que les valeurs expérimentales et calculées sont en très bon accord puisqu'elles ne diffèrent que de 3 J K⁻¹ mole⁻¹ au maximum, ce qui conduit à une erreur de 2% sur la valeur du $C_p^0(g)$. Nous avons alors appliqué cette méthode pour calculer la capacité thermique à l'état gazeux de nos substances à 298 et 373 K.

Quant aux capacités thermiques de nos acides ω -aminés à l'état condensé, $C_p^0(s)$, nous les avons toutes déterminées expérimentalement à 298 K et, seulement pour les acides amino-3 propanoïque, amino-4 butanoïque et amino-6 hexanoïque, à 373 K. Les valeurs de $C_p^0(s)$ des deux autres substances à cette température ont été estimées à partir des résultats expérimentaux précédents. Par ailleurs, nous avons considéré qu'en première approximation, la pente obtenue à 298 K reste constante jusqu'à 350 K et celle qui est obtenue à 373 K reste constante entre 350 K et T_m (T_m étant la température située au milieu de l'intervalle dans lequel ont été effectuées les mesures).

Nous avons donc

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = \Delta H_{\text{sub}}^0(T_m) + \frac{1}{2} \left[\left[\Delta C_p^0(s,g) \right]_{298} + \left[\Delta C_p^0(s,g) \right]_{373} \right] (298,15 - T_m)$$

Dans cette relation, $\Delta H_{\text{sub}}^0(T_m)$ représente la moyenne de toutes les valeurs obtenues pour chaque substance dans l'intervalle de température où elle a été étudiée. Nous consignons dans les Tableaux 1 et 2 l'ensemble des résultats obtenus.

Comme nous l'avons indiqué dans la réf. 5, il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur des substances étudiées en utilisant 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 , dm/dt la masse de substance effusée par unité de temps, R la constante des gaz parfaits, M la masse molaire de la substance, F le facteur de Clausing et

TABLEAU 1

Capacités thermiques aux états condensé et gazeux des acides ω -aminés étudiés

T (K)	$C_p^0(\text{g})$ ($\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)				
	A	B	C	D	E
298	112,8	135,8	158,8	181,8	227,8
373	130,7	158,1	185,5	212,9	267,7

T (K)	$C_p^0(\text{s})$ ($\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)				
	A	B	C	D	E
298	116,4	133,6	163,7	175,6	251,7
373	148,5	182,0	221,3	254,8	327,6

T (K)	$C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})$ ($\text{kJ K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)				
	A	B	C	D	E
298	-0,004	0,002	-0,005	0,006	-0,024
373	-0,018	-0,024	-0,036	-0,042	-0,060

A, Acide amino-3 propanoïque; B, acide amino-4 butanoïque; C, acide amino-5 pentanoïque; D, acide amino-6 hexanoïque; E, acide amino-8 octanoïque.

a l'aire de l'orifice d'effusion. A 394 K, la pression est de l'ordre de 8, 6, 10, 2 et 1×10^{-4} Torr (1 Torr = 133,322 Pa) respectivement pour les acides contenant 3, 4, 5, 6 et 8 atomes de carbone dans leurs molécules.

L'incertitude qui accompagne tous les résultats expérimentaux, à l'exception de celle sur $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ qui a été estimée en tenant compte des incertitudes sur les valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}^0(T_m)$ et de la pente, est égale à σ_m .

DISCUSSION

Structure des acides ω -aminés aux états condensé et gazeux

Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est indispensable de connaître la structure des molécules étudiées aux états condensé et gazeux. Des travaux effectués par spectrométrie IR [11,12] et par diffraction des rayons X [13–15] sur certains membres de la série, montrent que ces molécules possèdent dans le cristal la forme zwitterionique.

Par ailleurs, des études réalisées sur les acides α -aminés montrent qu'à l'état gazeux ils possèdent généralement la structure moléculaire [16,17]. De

TABLEAU 2
Enthalpies de sublimation des acides ω -aminés étudiés

Substance	Intervalle de température (K)	T_m^a (K)	Nombre de mesures	\bar{m} (mg)	\bar{S} (mm ²)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(T_m)$ (kJ mole ⁻¹)	$C_p^0(\text{g}) - C_p^0(\text{s})$ (kJ K ⁻¹ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)
Acide amino-3 propanoïque	383,6–401,9	392,8	20	11,06	15490	133,1 ± 0,7	0,01	134 ± 2
Acide amino-4 butanoïque	383,6–407,2	395,4	31	9,76	12327	138,9 ± 0,6	0,01	140 ± 2
Acide amino-5 pentanoïque	383,6–394,4	389,0	26	12,12	13756	141,8 ± 0,5	0,02	144 ± 3
Acide amino-6 hexanoïque	387,9–407,2	397,6	25	12,25	13425	153,3 ± 0,8	0,02	155 ± 3
Acide amino-8 octanoïque	391,1–401,9	396,5	22	11,59	11343	166,2 ± 0,9	0,04	170 ± 4

^a T_m représente la température située au milieu de l'intervalle dans lequel ont été faites les mesures.

TABLEAU 3
Fonctions thermodynamiques des acides ω -aminés étudiés à 298,15 K

Substance	Formule brute	$-\Delta H_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)
Acide amino-3 propanoïque	C ₃ H ₇ O ₂ N	1622,90 ± 0,23	558,04 ± 0,31	134 ± 2
Acide amino-4 butanoïque	C ₄ H ₉ O ₂ N	2279,23 ± 0,11	581,05 ± 0,30	140 ± 2
Acide amino-5 pentanoïque	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	2935,49 ± 0,42 [3]	604,17 ± 0,42 [3]	144 ± 3
Acide amino-6 hexanoïque	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	3581,61 ± 0,25	637,35 ± 0,48	155 ± 3
Acide amino-8 octanoïque	C ₈ H ₁₇ O ₂ N	4884 ^a	694 ^a	170 ± 4

^a Calculée comme indiqué aux pages 209 et 210.

ce fait, le transfert du proton peut avoir lieu soit à l'état solide entre deux molécules, soit à l'état gazeux à l'intérieur d'une molécule. Dans le cas de la glycine, Takagi et al. [18] ont montré que ce transfert se passe effectivement à l'état solide entre deux molécules voisines liées par liaison hydrogène ($\overset{+}{\text{N}}\text{-H}\dots\overset{-}{\text{O}} \rightarrow \text{N}\dots\text{H-O}$). Comme la glycine peut être considérée aussi comme le chef de file de la série des acides ω -aminés, nous avons supposé que nos substances possèdent également la structure moléculaire à l'état gazeux. D'ailleurs, cette hypothèse sera confirmée dans le paragraphe suivant où il est montré que l'enthalpie de formation à l'état gazeux expérimentale est égale à celle qui est calculée à partir de la méthode de contributions de groupes de Benson.

Enfin, la comparaison de nos résultats expérimentaux relatifs à la sublimation de ces acides (cf. Tableau 2) avec celui qui avait été obtenu pour la glycine [18,19], nous a permis d'admettre que la transformation zwitterion \rightarrow molécule neutre se fait dans le cristal des acides ω -aminés.

Enthalpie standard de formation des acides ω -aminés à l'état gazeux

L'enthalpie standard de formation d'une substance à l'état gazeux est calculée à partir de la relation suivante

$$\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K}) = \Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$$

Nous avons déterminé la valeur de $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ pour trois des cinq acides ω -aminés faisant l'objet de ce travail [2]. En empruntant la valeur de $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ pour l'acide amino-5 pentanoïque à la littérature [3] et en la calculant pour l'acide amino-8 octanoïque à partir de $\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ de l'acide amino-6 hexanoïque et de l'incrément à l'enthalpie de combustion du groupement (CH_2) qui est constant dans cette série [1] (cf. Tableau 3), nous avons pu déterminer $\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ de nos substances.

TABLEAU 4

Enthalpie de formation à l'état gazeux (expérimentale et calculée) des acides ω -aminés étudiés à 298,15 K

Substance	$-\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)	
	Exp.	Calc
Acide amino-3 propanoïque	424 ± 2	419,3
Acide amino-4 butanoïque	441 ± 2	439,9
Acide amino-5 pentanoïque	460 ± 3	460,5
Acide-amino-6 hexanoïque	482 ± 3	481,1
Acide amino-8 octanoïque	524 ^a	522,3

^a Calculée comme indiqué aux pages 209 et 210.

Pour calculer $\Delta H_f^0(\text{g}, 298,15 \text{ K})$ de nos acides ω -aminés sous leur forme moléculaire, nous nous sommes servis de la méthode de contributions de groupes de Benson [6]. Les résultats obtenus et consignés dans le Tableau 4 montrent un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées et tendent à prouver que les molécules d'acides ω -aminés à l'état gazeux possèdent vraisemblablement la forme moléculaire.

Relation entre la structure moléculaire et l'enthalpie de sublimation

La cohésion des molécules dans les cristaux d'acides ω -aminés est assurée par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène dont la longueur varie très peu d'une substance à l'autre (entre 2,73 et 2,81 Å).

L'énergie de cohésion des cristaux moléculaires peut être déduite directement de l'enthalpie de sublimation seulement dans le cas où les trois conditions suivantes sont réunies:

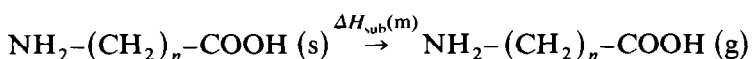
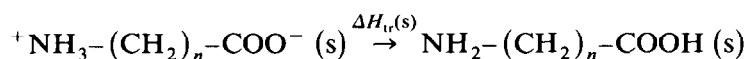
(1) la configuration de la molécule ne change pas quand elle passe de l'état solide à l'état gazeux;

(2) les énergies associées aux vibrations moléculaires restent les mêmes dans les deux états;

(3) la vapeur, en équilibre avec le solide, se comporte comme un gaz idéal.

Les deux premières conditions ne sont généralement pas satisfaites quand des liaisons hydrogène participent à la cohésion des molécules dans le réseau cristallin.

De plus, comme nous l'avons déjà dit, il y a, au cours de la sublimation des acides ω -aminés, un changement de structure de la molécule qui consiste au transfert, à l'état solide, d'un proton entre deux molécules voisines. Aussi, la sublimation de ces substances peut être schématiquement représentée de la façon suivante



La variation de l'enthalpie au cours de la première étape $\Delta H_{\text{tr}}(\text{s})$ est due au transfert du proton et au réarrangement des charges électroniques à l'intérieur de la molécule [18]. Dans la seconde étape, $\Delta H_{\text{sub}}(\text{m})$ représente l'enthalpie de sublimation de l'acide ω -aminé de forme moléculaire. A une température donnée, la grandeur que nous mesurons expérimentalement est donc la somme

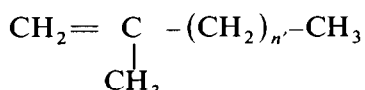
$$\Delta H_{\text{tr}}(\text{s}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{m}) = \Delta H_{\text{sub}} \quad (1)$$

Cette relation peut aussi s'écrire de la façon suivante

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{tr}}(\text{s}) + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (2)$$

dans laquelle ΔH_2 et ΔH_3 représentent respectivement les contributions des interactions par forces de dispersion et par liaisons hydrogène auxquelles s'ajoutent les interactions par forces dipolaires. Ces grandeurs peuvent être calculées (opération assez compliquée dans le cas des acides aminés) ou estimées par comparaison à d'autres molécules convenablement choisies. Pour le faire, on considère que la valeur de ΔH_2 est la même pour différents composés dont les molécules sont isoélectroniques et ont des configurations similaires [20–22]. Aussi, pour chaque composé étudié, recherchons-nous une substance isoélectronique dite de référence. Si cette dernière ne possède pas un moment dipolaire appréciable, ni un atome ou groupe d'atomes capables de former des liaisons hydrogène, son enthalpie de sublimation est égale à ΔH_2 . La différence $\Delta H_{\text{sub}}(m) - \Delta H_2$ nous donne ΔH_3 .

Dans notre cas, nous avons choisi, comme substances de référence, trois membres de la série homologue des méthyl-2 alcènes-1 représentés par la formule générale suivante



où $n' = 3, 5, 7$. Leur enthalpie de sublimation peut être exprimée par la somme des contributions des groupes qui constituent la molécule, ce qui donne

$$\Delta H_2 = H_s[\text{A}] + H_s[\text{B}] + n'H_s[\text{C}] \quad (3)$$

Les lettres A, B et C représentent respectivement les groupes $\left(\begin{array}{l} \text{C} \equiv \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$, (CH_3) , et (CH_2) . Compte tenu de ce qui précède, nous pouvons écrire

$$H_s[\text{A}] = H_{s,d}[\text{COOH}] \quad (4)$$

$$H_s[\text{B}] = H_{s,d}[\text{NH}_2]$$

où $H_{s,d}[\text{COOH}]$ et $H_{s,d}[\text{NH}_2]$ sont les contributions dues aux forces de dispersion des deux groupes polaires à l'enthalpie de sublimation des acides ω -aminés. A l'aide des relations (1–4), on peut écrire

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{tr}}(s) + \Delta H_3 + H_{s,d}[\text{NH}_2] + H_{s,d}[\text{COOH}] + nH_s[\text{CH}_2] \quad (5)$$

Les deux premiers termes de la relation (5) sont caractéristiques des acides aminés puisqu'ils concernent les interactions entre les deux groupes $^+\text{NH}_3$ (ou NH_2) et COO^- (ou COOH). De ce fait, ils peuvent, en première approximation, être transférables à d'autres acides aminés. Quant aux trois derniers termes de cette relation qui, par définition, sont indépendants entre eux, ils devraient, dans un calcul approximatif, être transférables à des substances autres que les acides ω -aminés. Le présent travail a confirmé cette possibilité pour le terme $H_s(\text{CH}_2)$. En effet, la valeur de $H_s(\text{CH}_2)$, pour un grand nombre de composés organiques dont la chaîne carbonée est relativement importante, est pratiquement constante et oscille entre 6,3 et 7,9 kJ mole⁻¹ [23–26].

En ce qui concerne les acides ω -aminés que nous avons étudiés, nous avons constaté que la valeur de $\Delta H_{\text{sub}}(T)$ augmente linéairement avec le nombre d'atomes de carbone n contenus dans les molécules de ces acides. Ainsi,

$$\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K}) = \Delta H_1 + nH_s(\text{CH}_2) \quad (6)$$

avec

$$\Delta H_1 = 117,4 \text{ kJ mole}^{-1}, H_s(\text{CH}_2) = 7,6 \text{ kJ mole}^{-1} \text{ pour } n = 3, 5, 7 \quad (6a)$$

et

$$\Delta H_1 = 124,4 \text{ kJ mole}^{-1}, H_s(\text{CH}_2) = 4,8 \text{ kJ mole}^{-1} \text{ pour } n = 2, 4 \quad (6b)$$

Dans la relation précédente, le second terme représente la contribution à l'enthalpie de sublimation de la chaîne carbonnée [$H_s(\text{CH}_2)$ constitue la participation du groupe (CH_2)].

Les deux valeurs obtenues pour $H_s(\text{CH}_2)$ sont compatibles avec celles qui sont consignées dans les refs. 23–26 pour d'autres séries homologues. Néanmoins, remarquons que les valeurs (6b) ont été déterminées à partir de ΔH_{sub} de deux substances seulement parmi lesquelles figure l'acide amino-3 propanoïque dont la chaîne carbonnée est relativement réduite, ce qui nous pousse à supposer l'existence, dans le cristal, d'interactions intra et intermoléculaires propres à ce composé. Les valeurs (6b) peuvent, pour cette raison, être entachées d'erreurs et ne sont donc données qu'à titre indicatif. Par contre, cette observation ne s'applique pas aux valeurs concernant le sous-groupe (6a). Par ailleurs, la possibilité d'exprimer, par la relation (6), l'enthalpie de sublimation des acides ω -aminés contenant 4, 6, 8 atomes de carbone dans leurs molécules laisse supposer qu'ils ont des structures cristallines très voisines. C'est d'ailleurs le cas des acides amino-4 butanoïque et amino-6 hexanoïque [14,15].

Détermination de ΔH_2 et ΔH_3 dans le cas de quelques acides ω -aminés

A partir de nos résultats expérimentaux, nous avons essayé de déterminer ΔH_3 pour les acides contenant 4, 6 et 8 atomes de carbone en utilisant la

TABLEAU 5

Contribution des différentes interactions intermoléculaires à l'enthalpie de sublimation de quelques acides ω -aminés

Formule	ΔH_2 (kJ mole ⁻¹)	ΔH_3 (kJ mole ⁻¹)
NH ₂ -(CH ₂) ₃ -COOH	54	51
NH ₂ -(CH ₂) ₅ -COOH	69	51
NH ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH	84	51

relation (2) (Tableau 5). Dans ce but, nous sommes partis du méthyl-2 butène-1 et avons calculé son enthalpie de sublimation à partir des données thermodynamiques consignées dans les refs. 27 et 28. Pour déterminer $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ des méthyl-2 hexène-1, méthyl-2 octène-1 et méthyl-2 décène-1, nous avons ajouté à l'enthalpie de sublimation du méthyl-2 butène-1 la contribution des groupes (CH_2); celle-ci a été prise égale à $7,6 \text{ kJ mole}^{-1}$ par groupe (CH_2). Les valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ ainsi obtenues représentent ΔH_2 dans le cas des acides ω -aminés à 4, 6 et 8 atomes de carbone. En ce qui concerne $\Delta H_{\text{ur}}(s)$, nous avons utilisé la valeur de 35 kJ mole^{-1} , située à mi-chemin des valeurs limites ($29\text{--}42 \text{ kJ mole}^{-1}$) données par Takagi et al. [18].

A l'exception de ΔH_3 , tous les termes de la relation (2) sont connus. En conséquence, il nous est possible de déterminer cette grandeur pour les trois acides considérés.

La valeur de ΔH_3 , consignée dans le Tableau 5, représente la contribution des trois liaisons hydrogène dans laquelle sont comprises les interactions par forces dipolaires, ce qui nous donne une valeur moyenne de 17 kJ mole^{-1} par liaison. Celle-ci est compatible avec les résultats de Suzuki et al. [21] dans le cas de l'urée (15 kJ mole^{-1}), de l'oxamide (18 kJ mole^{-1}) et de l'acétamide (13 kJ mole^{-1}). Signalons que les rares valeurs de la littérature concernant l'enthalpie de la liaison hydrogène à l'état solide sont, en grande partie, déterminées par le procédé que nous avons adopté. Comme l'ont dit Pimentel et McClellan [29], ce procédé n'est pas exempt d'erreurs, si bien que les valeurs obtenues pour l'enthalpie de liaisons hydrogène ne peuvent être qu'approximatives.

REMARQUE

Ce travail fait partie de la thèse de thermodynamique chimique appliquée qu'a soutenue l'un de nous (S.S.) devant l'Université de Provence à Marseille.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.A. Strepikheev, S.M. Skuratov, S.M. Shtekher, R.S. Muromova, E.P. Brykina et O.N. Kachinskaya, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 102 (1955) 543.
- 2 S. Skoulika et R. Sabbah, C.R. Acad. Sci., 295 (1982) 657.
- 3 J.D. Cox et G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970.
- 4 V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin, Traité de Chimie Organique, Masson, Vol. 13, Paris, 1941.
- 5 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, (a) Thermochim. Acta, 5 (1972) 117; (b) Can. J. Chem., 52 (1974) 2201.
- 6 S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley-Interscience, New York, 2nd edn. 1976, Chap. II.

- 7 J.F. Counsell, J.O. Fenwick et E.B. Less, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 367.
- 8 J.F. Counsell et D.A. Lee, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 915.
- 9 J.F. Counsell et D.A. Lee, *J. Chem. Thermodyn.*, 5 (1973) 583.
- 10 J.E. Connett, J.F. Counsell et D.A. Lee, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 1199.
- 11 R.S. Krishnan et R.S. Katiyar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 2098.
- 12 L.M. Shmulovich, V.M. Korelevich et F.M. Shemyakin, *Farmatsiya*, 20 (1971) 27.
- 13 P. Jose et L.M. Pant, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 806.
- 14 K.I. Tomita, H. Higashi et T. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 2199.
- 15 G. Bodor, A.L. Bednowitz et B. Post, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 482.
- 16 J.S. Gaffney, R.C. Pierce et L. Friedman *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4293.
- 17 G. Junk et H. Svec, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 839.
- 18 S. Takagi, H. Chihara et S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32 (1959) 84.
- 19 N.S. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 20 A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32 (1959) 1242.
- 21 K. Suzuki, S.I. Onishi, T. Koide et S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29 (1956) 127.
- 22 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1940, Chap. IX.
- 23 M. Davies et G.H. Thomas, *Trans Faraday Soc.*, 56 (1960) 185.
- 24 M. Davies, A.H. Jones et G.H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1100.
- 25 M. Davies et V.E. Malpass, *J. Chem. Soc.*, (1961) 1048.
- 26 M. Davies et B. Kybett, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 1608.
- 27 S.S. Todd, G.D. Oliver et H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1519.
- 28 D.W. Scott, G. Waddington, J.C. Smith et H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2767.
- 29 G.C. Pimentel et A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960, Chap. VII.