

THERMODYNAMIQUE DES COMPLEXES METALLIQUES TERNAIRES DES AMINO ACIDES: ETUDE DU SYSTEME Ni(II)—GLYCINE—DL- α -ALANINE

OCTAV ENEA et GUY BERTHON

*Laboratoire de Chimie I, Electrochimie et Interactions, 40, avenue du Recteur
Pineau, 86022 Poitiers (France)*

MONIQUE CROMER-MORIN et JEAN-PIERRE SCHARFF

*Laboratoire de Chimie Minérale I, Université Claude Bernard, 43, boulevard
du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 11 janvier 1979)

ABSTRACT

Standard enthalpies and entropies of formation for binary and ternary Ni(II) complexes with glycine and DL- α -alanine were calorimetrically determined at 25°C in aqueous solution ($I = 1 \text{ M NaClO}_4$). The evolution of these values from binary to ternary complexes is discussed on the basis of the stabilization characterizing the stability constants of the ternary species which have been previously calculated under the same experimental conditions.

RESUME

Les enthalpies et entropies standard de formation des complexes binaires et ternaires de l'ion Ni(II) avec la glycine et la DL- α -alanine ont été déterminées par calorimétrie à 25°C en milieu aqueux de force ionique $I = 1 \text{ M NaClO}_4$. L'évolution de ces grandeurs des complexes binaires aux complexes ternaires est discutée sur la base du phénomène de sur-stabilisation caractérisant les constantes de stabilité des espèces ternaires calculées antérieurement dans les mêmes conditions expérimentales.

INTRODUCTION

Les interactions entre les ions métalliques et les innombrables substances susceptibles de se comporter comme coordinats *in vivo* sont à la base de maints processus biologiques où l'intervention de complexes ternaires doit alors toujours être envisagée [1].

Bien que les complexes de faible masse molaire ne représentent qu'une assez faible fraction des espèces produites par l'interaction des ions métalliques avec les divers coordinats d'importance biologique, ils n'en jouent pas moins un rôle capital. Dès 1967, Neumann et Sass-Kortsak [2] montraient que le cuivre du serum se trouvait en partie lié aux amino acides sous forme de complexes ternaires de l'histidine; le deuxième coordinat étant préférentiellement la thréonine, la glutamine et l'asparagine.

D'autre part, il est admis par exemple que les complexes ternaires jouent un rôle prépondérant dans les réactions de stockage et de transport d'ions métalliques et de substances actives à travers les membranes biologiques [3-4]. Enfin dans de nombreux cas, les cations métalliques activent les enzymes par la formation intermédiaire d'un complexe métal—enzyme—substrat [5,6]. Les études cinétiques de Mildvan et Cohn [7] ont permis d'approfondir la connaissance des mécanismes de ces réactions.

Etant donné l'importance des complexes ternaires [8], de nombreuses études ont été entreprises permettant de déterminer notamment la stabilité d'espèces de ce type formées par les amino acides avec des ions tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ... [9]. Dans la plupart des cas, on observe une surstabilisation de ces espèces vis-à-vis des binaires, compte tenu de l'effet statistique [8,9] dû à l'accroissement des probabilités de combinaisons entre espèces constitutives initiales et l'on note, pour des coordinats analogues, une stabilisation d'autant plus grande que les deux coordinats fixés présentent une plus grande différence dans la structure de leur molécule [10]. Ces renforcements de stabilité pourraient provenir d'interactions spécifiques (entre les deux coordinats ou entre le coordinat et le solvant) que seules des investigations complémentaires seraient en mesure de caractériser.

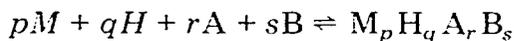
A ce sujet, les propriétés physico-chimiques [11], diélectriques [12], thermodynamiques [13,14] des amino acides vitaux et de certains peptides simples en solution commencent à être mieux connues. En particulier, les enthalpies de complexation d'ions tels que Ni^{2+} et Cu^{2+} par la glycine et la DL- α -alanine ont été mesurées par divers auteurs en solution aqueuse [15-21], ou partiellement aqueuse [22,23].

Par contre, en ce qui concerne les complexes ternaires des amino acides, les données thermodynamiques sont plus rares [24-27]. Nous nous proposons donc de mesurer en solution aqueuse, les chaleurs de formation des complexes du nickel(II) et du cuivre(II) avec certains amino acides et peptides simples, choisis en fonction de leurs caractéristiques électroniques et structurales. Nous analyserons ensuite les contributions enthalpiques et entropiques au phénomène de stabilisation évoqué ci-dessus.

Le présent travail concerne l'étude calorimétrique de la formation des complexes binaires et ternaires des ions Ni^{2+} avec la glycine et la DL- α -alanine.

Liste des symboles

C_{HA} , C_{Ni} , C_{HClO_4}	concentrations totales des constituants HA, Ni^{2+} , HClO_4
$[\text{HA}]$, a, h, oh	concentration des espèces HA^\pm , A^- , des protons H^+ , des ions OH^-
$[\text{OH}^-]_{\text{T}}$	quantité totale de soude ajoutée
$(n_{\text{HA}})_{\text{f}}$, $(n_{\text{HA}})_{\text{i}}$	nombre de moles d'acide aminé protoné à l'état final et à l'état initial
V	volume de la solution
β_{pqrs}	constante de stabilité ionique globale de l'espèce $\text{M}_p\text{H}_q\text{A}_r\text{B}_s$ formée d'après l'équilibre



$$\beta_{pqrs} = \frac{[M_p H_q A_r B_s]}{m^p h^q a^r b^s}$$

m, h, a, b , concentrations des constituants libres:
 $[M_p H_q A_r B_s]$ concentration de l'espèce $M_p H_q A_r B_s$

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

La glycine, la DL- α -alanine et le perchlorate de sodium étaient des produits Merck (p.a.). La solution mère de Ni^{2+} , préparée à partir de perchlorate de nickel Fluka (purum) était dosée par les méthodes complexométriques habituelles [28]. La soude et l'acide perchlorique utilisés étaient des produits Merck (p.a.). L'étalonnage des solutions de soude a été réalisé à partir d'une solution fraîchement préparée d'hydrogénéophthalate de potassium (Prolabo R.P.).

Nous avons désaéré par ébullition puis par barbotage d'azote "U", (Air Liquide), l'eau désionisée utilisée pour la préparation des solutions. Toutes les solutions ainsi que les cellules de mesure, étaient ensuite maintenues sous atmosphère d'azote "U".

Appareillage et techniques

Toutes les mesures étaient réalisées à la température standard de $25 \pm 0,05^\circ C$ en milieu de force ionique 1 M, maintenue constante par du perchlorate de sodium. Les mesures potentiométriques ont été effectuées au moyen d'un pH mètre Tacussel "Minisis 5000" à lecture digitale, de précision $\pm 0,01$ unité pH. Dans la cellule de mesure schématisée ci-dessous

e.v./ H^+ , Ni^{2+} , coordinat, (NaClO₄ 1 M)//KClO₄ (sat.)//KCl (sat.)/Hg₂Cl₂/Hg (1)
 nous avons utilisé deux électrodes Tacussel: électrode de verre TB/HA et électrode au calomel C8.

L'étalonnage préliminaire pour les mesures des concentrations en ions H^+ a été effectué en utilisant des solutions d'acide perchlorique et de soude de concentrations respectives 10^{-2} M, 10^{-3} M et 10^{-4} M. La grandeur $-\log [H^+]$ sera par la suite notée pH.

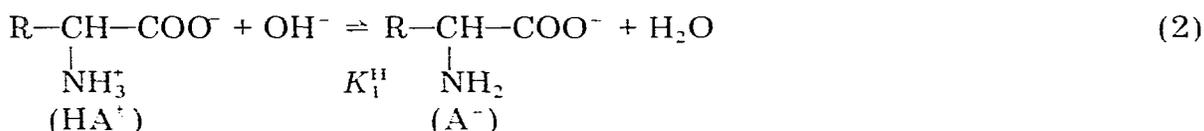
Les chaleurs de réaction étaient mesurées à l'aide d'une calorimètre CRMT Sétaram à cellule de mélange [29]. Afin de suivre la réaction de complexation (ou de protonation), nous avons ajouté une quantité déterminée de soude à la solution renfermant (ou non) l'ion Ni^{2+} , la glycine et (ou) la DL- α -alanine. Il était nécessaire de partir d'un pH suffisamment faible, pour que la proportion initiale de coordinat lié au métal soit négligeable. Nous avons introduit pour cela dans nos solutions, la quantité d'acide perchlorique nécessaire.

Après avoir enregistré le dégagement de chaleur résultant de l'addition de

soude, nous avons mesuré à nouveau le pH avec une reproductibilité de $\pm 0,01$ unité pH pour les échantillons de même composition.

Chaleurs de protonation

Le but de notre travail étant l'étude des complexes du nickel(II) avec la glycine et la DL- α -alanine, nous n'envisagerons pour les deux coordinats que l'équilibre de protonation du groupement aminé, cet équilibre étant le seul à interférer avec les réactions de complexation dans l'intervalle de pH considéré.



L'équation

$$C_{\text{HA}} = [\text{OH}^-]_{\text{T}} + [\text{HA}] + h - oh \quad (3)$$

permet de déterminer, connaissant le pH initial et final, la variation n_{HA} du nombre de moles d'acide aminé protoné, au cours du titrage par la soude.

En tenant compte des chaleurs de dilution et de formation de l'eau [30], nous pouvons calculer la chaleur de neutralisation (Tableau 1) correspondant à l'équilibre (2)

$$\Delta H^0 = \frac{Q_c}{(n_{\text{HA}})_f - (n_{\text{HA}})_i} \quad (4)$$

Le produit ionique de l'eau utilisé dans nos calculs était 13,82, valeur déterminée pour nos conditions expérimentales [31]. Nous avons pris pour la chaleur de formation de l'eau, la valeur indiquée par Paoletti et coll. [32]: $-56,484 \text{ kJ mole}^{-1}$. Enfin les enthalpies de protonation (Tableau 5) ont été

TABLEAU 1

Chaleurs de neutralisation de la glycine et de la DL- α -alanine avec la soude (H_2O ; NaClO_4 1 M; 298,15 K)

	$C_{\text{HA}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{NaOH}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH _i	pH _f	$n_{\text{HA}} \times 10^4$ (mole)	Q_c (J)	$-\Delta H^0$ (J mole^{-1})
Glycine	0,5625	1,2250	5,42	11,64	4,4413	4,7141	10 615
	0,5625	1,2250	5,42	11,64	4,4413	4,6476	10 464
	1,0625	1,2250	5,31	11,51	8,3515	8,7847	10 518
	1,0625	1,2250	5,31	11,51	8,3515	8,8333	10 577
DL- α -alanine	1,2500	1,7813	6,24	11,77	9,8650	7,0827	7 180
	1,2500	1,7813	6,24	11,77	9,8650	7,1446	7 242
	1,2500	1,7813	6,24	11,77	9,8650	7,2601	7 360
	1,2500	1,7813	6,24	11,77	9,8650	7,2726	7 372

déduites de la relation

$$\Delta H_p^0 = -56,484 - \Delta H^0 \quad (5)$$

Chaleurs de formation des complexes binaires

Comme nous l'avons noté précédemment, il était nécessaire que le pH des solutions initiales impose une complexation négligeable. Dans ces conditions, la mesure du pH initial et final, ainsi que la connaissance des concentrations totales de chacun des réactifs permettent de calculer successivement

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} + C_{\text{HClO}_4} - [\text{OH}]_T - h + oh \quad (6)$$

$$\log a = \log[\text{HA}] - \log K_1^{\text{H}} + \text{pH} \quad (7)$$

(où K_1^{H} est la constante de protonation de l'amino acide considéré [33]). La chaleur mesurée Q a été corrigée des chaleurs de dilution de la soude Q_d , de neutralisation Q_n et de formation de l'eau Q_e .

$$Q_c = Q - Q_d - Q_n - Q_e \quad (8)$$

puis rapportée à une mole de métal suivant l'équation écrite dans le cas des complexes du type MA_r

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{\text{Ni}} V} = \frac{\sum_1^3 \Delta H_r^0 \beta_{10r0} a^r}{\sum_0^3 \beta_{10r0} a^r} \quad (9)$$

Les couples de données $(\overline{\Delta H}, a)$ sont exploités au moyen du programme CALOR 1 [34] sur ordinateur IRIS 45 CII. Les Tableaux 2 et 3 rassemblent les résultats expérimentaux. Dans la colonne de droite, nous avons fait figurer les valeurs ΔH recalculées à partir des enthalpies de complexation finales du Tableau 5, ce qui permet d'estimer la précision des mesures calorimétriques.

Chaleurs de formation des complexes ternaires

En utilisant les constantes de stabilité déterminées antérieurement [33] nous avons pu effectuer des calculs préliminaires de répartition de concentration des espèces qui nous ont permis de choisir les rapports des réactifs les plus favorables à la formation des complexes ternaires dans un domaine de pH compris entre 3,5 et 10,5. Les critères retenus pour déterminer les rapports et les concentrations des réactifs à étudier étaient d'une part la proportion maximum de chaque complexe ternaire envisagé, d'autre part l'utilisation d'une gamme de concentrations suffisamment large.

A l'aide des valeurs initiale et finale du pH, mesuré avant et après addition de soude, nous avons pu calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution. Les chaleurs obtenues expérimentalement ont été corrigées conformément à la relation (8), la chaleur de neutralisation intervenant

TABLEAU 2

Données expérimentales du système Ni^{2+} -glycine (H_2O ; NaClO_4 1 M; 298,15 K)

$C_{\text{HA}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{Ni}} \times 10^3$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{NaOH}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH	$[\text{A}^-] \times 10^5$ (mole dm^{-3})	Q_c (J)	$\Delta H_{\text{exp.}}$ (kJ mole $^{-1}$)	$\Delta H_{\text{calc.}}$ (kJ mole $^{-1}$)
0,625	5,667	0,35	6,66	0,2176	4,9166	10,845	10,866
0,625	5,667	0,35	6,66	0,2176	4,9430	10,903	10,866
1,250	3,656	0,07	7,78	5,7590	10,5520	36,079	36,225
1,250	3,656	0,07	7,78	5,7590	10,6110	36,279	36,225
1,250	3,656	1,05	9,31	72,060	15,4226	52,731	52,630
1,250	3,656	1,05	9,31	72,060	15,3724	52,559	52,630
1,250	3,656	0,87	8,51	21,115	13,1733	45,041	44,852
1,250	3,656	0,87	8,51	21,115	13,0976	44,781	44,852
1,875	4,875	0,70	6,85	1,4456	10,1659	26,066	25,945
1,875	4,875	1,05	7,87	10,630	15,6666	40,171	40,275
1,875	4,875	1,05	7,87	10,630	15,7268	40,325	40,275
2,500	4,875	0,35	5,87	0,2769	4,8739	12,498	12,560
2,500	4,875	0,35	5,87	0,2769	4,9212	12,618	12,560
2,500	4,875	0,07	6,66	1,4296	10,0403	25,744	25,849
2,500	4,875	0,07	6,66	1,4296	10,0956	25,886	25,849
2,500	4,875	0,52	6,28	0,6540	7,5094	19,255	19,326
2,500	4,875	0,52	6,28	0,6540	7,5630	19,393	19,326
2,500	6,094	0,24	5,48	0,1183	3,4614	7,100	7,184
2,500	6,094	0,24	5,48	0,1183	5,5409	7,263	7,184
2,500	4,266	0,07	6,93	2,6624	10,5026	30,773	30,765
2,500	4,266	0,07	6,93	2,6624	10,4893	30,735	30,765
1,875	4,266	1,05	8,30	28,617	15,9812	46,827	46,903
1,875	4,266	1,05	8,30	28,617	16,0138	46,923	46,903

TABLEAU 3

Données expérimentales du système Ni^{2+} -DL- α -alanine (H_2O ; NaClO_4 1 M; 298,15 K)

$C_{\text{HA}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{Ni}} \times 10^3$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{NaOH}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH	$[\text{A}^-] \times 10^5$ (mole dm^{-3})	Q_c (J)	$\overline{\Delta H}_{\text{exp.}}$ (kJ mole $^{-1}$)	$\overline{\Delta H}_{\text{calc.}}$ (kJ mole $^{-1}$)
1,250	3,863	3,531	6,86	0,8180	4,6840	15,159	15,292
1,250	3,863	8,798	8,80	29,6545	12,6545	40,953	41,108
1,250	3,863	10,593	9,54	85,540	14,6867	47,530	47,279
1,875	3,863	3,531	6,68	0,9170	5,0124	16,221	16,192
1,875	3,863	8,798	8,36	28,710	12,6984	41,095	40,953
1,875	3,863	10,593	8,93	87,540	14,5846	47,200	47,413
2,500	5,150	3,531	6,26	0,4918	4,7836	11,611	11,518
2,500	5,150	8,798	7,43	5,4904	12,6097	30,606	30,526
2,500	5,150	8,798	7,43	5,4904	12,5512	30,464	30,526
2,500	5,150	10,593	7,93	15,440	15,3093	37,158	37,271
0,625	5,150	3,531	7,15	0,4835	4,6631	11,318	11,401
1,250	6,438	3,531	6,50	0,3570	4,8116	9,343	9,406
1,250	6,438	3,531	6,50	0,3570	4,8899	9,493	9,406
1,250	6,438	8,798	7,72	2,4460	12,5880	24,443	24,255
1,875	5,150	3,531	6,42	0,5039	4,8162	11,690	11,690
2,500	6,438	8,798	7,10	2,5680	12,6202	24,506	24,648
2,500	5,438	10,593	7,43	4,8820	15,2277	29,568	29,669
2,500	6,438	10,593	7,43	4,8820	15,3440	29,704	29,669
1,875	5,150	10,593	8,19	15,910	15,4762	37,564	37,451
1,250	4,249	10,593	9,32	50,980	14,9850	44,087	44,338
1,250	4,249	10,593	9,32	50,980	15,1427	44,551	44,338
1,875	3,026	3,531	6,90	1,522	4,8865	20,188	20,326
1,875	3,026	3,531	6,90	1,522	4,9656	20,514	20,326

cette fois pour les deux amino acides. Ces valeurs sont ensuite rapportées à une mole de métal selon

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{Ni} V} \quad (10)$$

La grandeur $\widetilde{\Delta H}$ contrairement à $\overline{\Delta H}$ n'a plus d'expression théorique simple en fonction de la concentration en coordinat libre. Nous avons alors introduit les données dans le programme CALOR 2 [35] sous la forme ($\widetilde{\Delta H}$; α_{rs}) au lieu de (Q_c ; [$M_p H_q A_r B_s$])

$$\text{avec } \alpha_{rs} = \frac{[M_p H_q A_r B_s]}{C_{Ni}} \quad (11)$$

Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

Données expérimentales du système Ni^{2+} —glycine—DL- α -alanine (H_2O ; $NaClO_4$ 1 M; 298,15 K; $V = 0,078 \text{ dm}^3$)

Ni : gly : ala	$C_{Ni} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH _i	pH _f	Q_c (J)	$\widetilde{\Delta H}_{exp.}$ (kJ mole ⁻¹)	$\widetilde{\Delta H}_{calc.}$ (kJ mole ⁻¹)
1 : 1 : 1	0,5	3,90	8,93	13,6340	34,957	35,130
	0,5	3,80	8,93	13,7708	35,309	35,130
	0,5	4,00	8,31	12,4185	31,844	31,835
	0,5	4,00	8,31	12,3708	31,719	31,835
	0,5	4,00	8,31	12,4645	31,962	31,835
	1,0	3,93	9,42	28,5951	36,660	36,850
	1,0	3,93	9,42	28,8964	37,045	36,850
	1,0	3,93	8,93	28,2717	36,246	36,055
	1,0	3,93	8,93	27,9792	35,869	36,055
1 : 2 : 4	0,5	3,95	7,48	14,3536	36,802	36,613
	0,5	3,95	7,48	13,2026	36,417	36,613
	0,5	3,95	9,50	21,8848	56,116	56,025
	0,5	3,95	9,50	21,7618	55,798	56,025
	1,0	3,98	10,06	44,8956	57,559	57,105
	1,0	3,98	10,06	44,0755	56,509	57,105
1 : 2 : 1	0,5	3,83	10,02	20,6292	52,894	52,483
	0,5	3,83	10,02	20,3531	52,187	52,483
	0,5	3,83	9,78	20,3468	52,170	51,748
	0,5	3,83	9,78	20,0539	51,421	51,748
1 : 1 : 2,75	0,5	3,83	9,48	20,3493	52,179	52,141
	0,5	3,83	9,48	20,2321	51,877	52,141
	1,0	3,92	9,50	42,5546	54,555	54,244
	1,0	3,92	9,50	41,9019	53,718	54,244
1 : 1 : 4	0,5	3,95	9,77	21,5535	55,266	55,117
	0,5	3,95	9,77	21,3484	54,739	55,117
	1,0	3,95	9,55	44,0115	56,425	55,552
	1,0	3,95	9,55	43,3750	55,609	55,552
1 : 5 : 10	0,5	3,90	7,30	19,7430	50,622	50,363
	0,5	3,90	7,30	19,5355	50,091	50,363

DISCUSSION

Nous avons abordé dans ce travail, l'étude thermodynamique en solution aqueuse de la glycine et de la DL- α -alanine ainsi que celle de leurs complexes binaires et ternaires avec le nickel(II). Nous observons (Tableau 5) que la variation d'enthalpie qui accompagne la protonation du groupe aminé est importante, tandis que la contribution entropique à cette même réaction est faible. La valeur élevée de ΔH^0 indique l'existence d'une liaison covalente forte entre le proton et l'azote du groupe NH_2 . La faible valeur du terme entropique ΔS^0 résulte de la formation d'un zwitterion dont les extrémités chargées retiennent des molécules d'eau [36].

En ce qui concerne la formation successive des complexes binaires, nous remarquons au cours des trois étapes, pour chaque système envisagé, une diminution progressive d'enthalpie et d'entropie. Nancollas [37] avait déjà signalé ce fait.

D'autre part, si les contributions enthalpique et entropique sont du même ordre de grandeur lors de la formation du complexe MA, on observe une très importante diminution du terme entropique lors de la formation des espèces MA_2 et MA_3 . Cela est probablement lié à une perte d'entropie configurationnelle qui dépend de la liberté de mouvement des molécules de coordination fixées par le cation métallique.

L'examen du Tableau 5 révèle également que si les enthalpies libres varient de l'espèce ternaire $\text{Ni}(\text{gly})(\text{ala})$ aux espèces binaires $\text{Ni}(\text{gly})_2$ et $\text{Ni}(\text{ala})_2$, il n'en est pas de même pour les enthalpies qui sont à peu près équivalentes. Pour les espèces ternaires de type $\text{Ni}(\text{gly})(\text{ala})_2$ et $\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{ala})$ par rapport aux espèces $\text{Ni}(\text{gly})_3$ et $\text{Ni}(\text{ala})_3$, les résultats semblent moins nets.

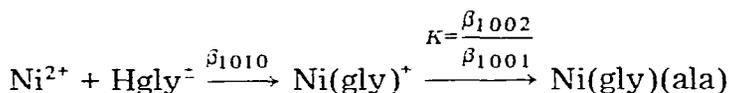
Nous avons pensé qu'il serait intéressant de calculer en utilisant la méthode de Baxter et Williams [27], les enthalpies libres de formation des trois espèces ternaires $\text{Ni}(\text{gly})(\text{ala})$, $\text{Ni}(\text{gly})(\text{ala})_2$ et $\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{ala})$ ainsi que leur enthalpie et leur entropie respectives, à partir des données des systèmes

TABLEAU 5

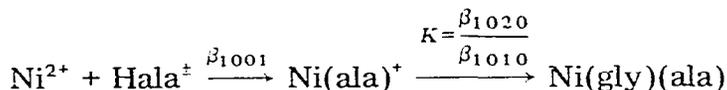
Grandeurs thermodynamiques relatives aux complexes du système Ni^{2+} -glycine-DL- α -alanine (H_2O ; NaClO_4 1 M; 298,15 K)

	$-\Delta G^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H^0$ (kJ mole ⁻¹)	ΔS^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)
H(gly)	55,741	45,94 ± 0,07	32,87
H(ala)	56,540	49,20 ± 0,11	24,60
Ni(gly)	32,496	17,24 ± 0,04	51,17
Ni(gly) ₂	59,967	37,82 ± 0,21	74,26
Ni(gly) ₃	79,614	60,46 ± 0,54	64,24
Ni(ala)	30,783	16,82 ± 0,04	46,82
Ni(ala) ₂	56,598	37,32 ± 0,21	64,64
Ni(ala) ₃	74,531	56,61 ± 0,58	60,10
Ni(gly)(ala)	60,938	37,64 ± 0,17	78,14
Ni(gly)(ala) ₂	80,527	57,21 ± 0,34	78,20
Ni(gly) ₂ (ala)	81,384	59,94 ± 0,64	71,92

binaires. Il suffit de considérer dans chaque cas, les réactions de formation appropriées. Par exemple, dans le cas de l'espèce Ni(gly)(ala) nous envisageons successivement les deux processus



et



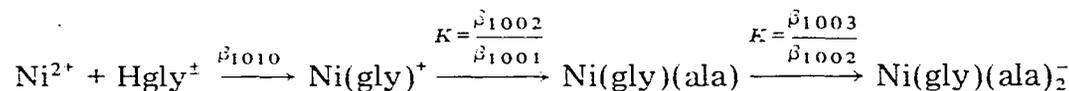
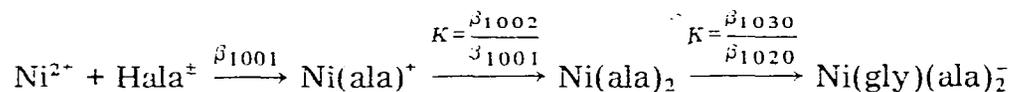
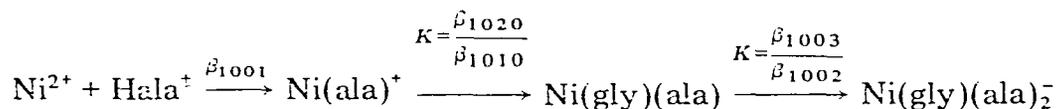
dont les constantes se rapportent respectivement aux espèces binaires Ni(ala)₂, Ni(ala) et Ni(gly) d'une part, et Ni(gly)₂, Ni(gly) et Ni(ala) d'autre part. Nous obtenons alors les deux expressions

$$\Delta G_{\text{Ni(gly)(ala)}_{\text{calc.}}}^0 = -RT(\ln \beta_{1002} - \ln \beta_{1001} + \ln \beta_{1010})$$

$$\Delta G_{\text{Ni(gly)(ala)}_{\text{calc.}}}^0 = -RT(\ln \beta_{1020} - \ln \beta_{1010} + \ln \beta_{1001})$$

ΔH° et ΔS° sont calculées de façon analogue.

En ce qui concerne la formation de l'espèce Ni(gly)(ala)₂, nous considérons les trois processus



d'où nous déduisons

$$\Delta G_{\text{Ni(gly)(ala)}_2_{\text{calc.}}}^0 = -RT(\ln \beta_{1001} + \ln \beta_{1020} - \ln \beta_{1010} + \ln \beta_{1003} - \ln \beta_{1002})$$

$$\Delta G_{\text{Ni(gly)(ala)}_2_{\text{calc.}}}^0 = -RT(\ln \beta_{1030} + \ln \beta_{1002} - \ln \beta_{1020})$$

$$\Delta G_{\text{Ni(gly)(ala)}_2_{\text{calc.}}}^0 = -RT(\ln \beta_{1003} + \ln \beta_{1010} - \ln \beta_{1001})$$

Des calculs analogues permettent de déterminer les grandeurs thermodynamiques relatives à la formation de l'espèce Ni(gly)₂(ala). Le Tableau 6 rassemble les résultats obtenus respectivement suivant ces différents processus. La comparaison des valeurs expérimentales et calculées conduit au Tableau 7. Deux séries de valeurs sont à remarquer concernant l'enthalpie de formation des espèces Ni(gly)(ala)₂ et Ni(gly)₂(ala) à partir des espèces binaires Ni(ala)₂ et Ni(gly)₂ (+2,75 et -2,83).

Dans tous les autres cas, il semble que la stabilisation déjà observée des espèces ternaires vis à vis des espèces binaires, ait une origine purement

TABLEAU 6

Grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées relatives aux espèces ternaires

Espèce	$-\Delta G_{\text{exp.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta G_{\text{calc.}}^0$	$-\Delta H_{\text{exp.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{calc.}}^0$	$\Delta S_{\text{exp.}}^0$ (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta S_{\text{calc.}}^0$
Ni(gly)(ala)	60,94	58,31	37,64	37,74	78,14	68,99
		58,26		37,40		69,91
Ni(gly)(ala) ₂	80,53	76,19	57,21	56,69	78,20	65,37
		76,25		59,96		54,62
		76,24		57,03		64,45
Ni(gly) ₂ (ala)	81,38	77,96	59,94	60,38	71,92	58,97
		77,90		57,11		69,72
		77,90		60,04		59,89

TABLEAU 7

Comparaison des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées relatives aux espèces ternaires

Espèce	$\delta(\Delta G^0) =$ $\Delta G_{\text{exp.}}^0 - \Delta G_{\text{calc.}}^0$	$\delta(\Delta H^0) =$ $\Delta H_{\text{exp.}}^0 - \Delta H_{\text{calc.}}^0$	$\delta(-T\Delta S^0) =$ $(T\Delta S_{\text{calc.}}^0) - (T\Delta S_{\text{exp.}}^0)$
Ni(gly)(ala)	-2,63	+0,10	-2,73
	-2,68	-0,24	-2,45
Ni(gly)(ala) ₂	-4,34	-0,52	-3,82
	-4,28	+2,75	-7,03
	-4,29	-0,18	-4,10
Ni(gly) ₂ (ala)	-3,42	+0,44	-3,86
	-3,48	-2,83	-0,65
	-3,48	+0,10	-3,58

entropique due à l'asymétrie créée autour du cation métallique par la fixation de coordinats différents.

Afin de mieux interpréter les variations enregistrées, nous prévoyons d'examiner d'autres systèmes tels que Nickel(II)—glycine—DL-valine et Nickel(II)—DL- α -alanine—DL-valine dont nous connaissons bien les équilibres de complexation [10].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.P. Perrin et R.P. Agarwal, dans H. Sigel (Ed.), Metal Ions in Biological Systems, Vol 2, M. Dekker, New York, 1973, p. 167.
- 2 P.Z. Neumann et A. Sass-Kortsak, J. Clin. Invest., 46 (1967) 646.
- 3 P. Saltman, J. Chem. Educ., 42 (1965) 682.
- 4 K.S. Rajan, J.M. Davis, R.W. Colburn et F.H. Jarke, J. Neurochem., 19 (1972) 1099.
- 5 I.M. Klotz et W.C.L. Ming, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 805.
- 6 F.R.N. Gurd, Ion Transport Across Membranes, H.T. Clarke, Academic Press, New York, 1954.
- 7 A.S. Mildvan et M. Cohn, Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol., 33 (1970) 1.

- 8 R.P. Martin et J.P. Scharff, dans D.R. Williams (Ed.), *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, Charles C. Thomas, Springfield, 1976, p. 120.
- 9 R.P. Martin, M.M. Petit-Ramel et J.P. Scharff, dans H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 2, M. Dekker, New York, 1973, p. 1.
- 10 M. Morin et J.P. Scharff, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 2198.
- 11 E.J. Cohn et J.R. Edsall, *Proteins, Aminoacids and Peptides*, Hafner Publishing Co., New York, 1965.
- 12 J. Kirchnerova, P.G. Farrell et J.T. Edward, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976), 1974.
- 13 C.H. Spink et I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 561.
- 14 J.C. Ahluwalia, C. Ostiguy, G. Perron et J.E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3364.
- 15 I. Sovago, A. Gergely et J. Posta, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 85 (1975) 153.
- 16 R.M. Izatt, H.D. Johnson et J.J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 1152.
- 17 M.C. Lim et G.H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1957.
- 18 A. Gergely, B. Kiraly, I. Nagypal et J. Mojzes, *Acta, Chim. Acad. Sci. Hung.*, 67 (1971) 133.
- 19 A. Gergely, I. Nagypal et I. Sovago, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 67 (1971) 241.
- 20 A.C.B. Thornton et H.A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 2044.
- 21 K.P. Anderson, W.O. Greenhalgh et R.M. Izatt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2106; 6 (1967) 1056.
- 22 A. Gergely, I. Nagypal, T. Kiss et R. Kiraly, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 82 (1974) 257.
- 23 A. Gergely et T. Kiss, *Magy. Kem. Foly.*, 81 (1975) 16; 82 (1976) 89.
- 24 T.P. I et G.H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2414.
- 25 A. Yingst, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1:99.
- 26 I. Nagypal, A. Gergely et E. Farkas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 699.
- 27 A.C. Baxter et D.R. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1757.
- 28 G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1959.
- 29 Y. Fuseau, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 39.
- 30 M.J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 335.
- 31 M. Cromer-Morin, *Thèse Doctorat d'Etat ès Sciences*, N° 7532, Lyon, 1975.
- 32 L. Fabrizzi, R. Barbucci et P. Paoletti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1529.
- 33 R.P. Martin et L. Mosoni, *Bull. Soc. Chim.*, (1970) 2917.
- 34 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 479.
- 35 G. Berthon et T. Berg, *J. Calorim. Anal. Therm.*, 7 (1976) 2/7/1.—2/7/8.
- 36 A.P. Brunetti, E.J. Burke, M.C. Lim et G.H. Nancollas, *J. Solution Chem.*, 1 (1972) 153.
- 37 G.H. Nancollas, *Interactions in Electrolyte Solutions, (Metal Complex and Ion-pair Formation in Solution)*, Topics in Inorganic and General Chemistry, Monogr. 8, Elsevier, Amsterdam, 1966.