

THERMODYNAMIQUE DES COMPLEXES METALLIQUES TERNAIRES DES AMINO-ACIDES. II. ETUDE DES SYSTEMES Ni(II)—GLYCINE—VALINE ET Ni(II)—ALANINE—VALINE

OCTAV ENEA et GUY BERTHON *

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

JEAN-PIERRE SCHARFF

Laboratoire de Chimie Minérale I, Université Claude Bernard, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne (France)

(Reçu le 18 juin 1980)

ABSTRACT

Standard enthalpies and entropies of formation for binary and ternary Ni(II) complexes with pairs of the following amino acids as ligands: glycine, DL- α -alanine and DL-valine, were calorimetrically determined at 25°C in aqueous solution using 1 M ionic strength (NaClO₄).

The results are discussed according to every possible pathway for mixed ligand complex formation and also using the classical statistical methods. Temperature-dependent and temperature-independent components of the thermodynamic data are calculated. In all cases with these ligands involving identical coordination sites, the temperature-independent component of the enthalpy change is closely constant for binary as well as for ternary complexes. All the data show that the stabilization of mixed ligand complexes with respect to the parent binary complexes arises from the entropy term and is maximum for the Ni(II)—glycine—valine system.

RESUME

Les enthalpies et entropies standard de formation des complexes binaires et ternaires de l'ion Ni(II) avec deux coordinats différents choisis parmi les amino acides: glycine, DL- α -alanine et DL-valine, ont été déterminées par calorimétrie à 25°C en milieu aqueux de force ionique $I = 1$ M NaClO₄.

Les résultats sont discutés suivant les différents processus réactionnels envisageables et également d'après les considérations statistiques classiques. D'autre part, les deux composantes, dépendante et indépendante de la température, des grandeurs thermodynamiques ont été calculées. Les ligands possédant des sites fonctionnels identiques, le terme enthalpique indépendant de la température est sensiblement constant aussi bien pour les complexes binaires que pour les complexes ternaires. Toutes les données montrent le caractère entropique de la surstabilisation des complexes mixtes par rapport aux complexes binaires qui est maximum pour le système Ni(II)—glycine—valine.

* A qui la correspondance doit être adressée.

INTRODUCTION

Le rôle primordial des ions métalliques dans les organismes vivants est maintenant largement connu [1—3]. De plus, on sait que la majeure partie des fonctions biologiques de ces ions s'exerce par l'intermédiaire des complexes qu'ils forment avec les ligands présents dans le milieu considéré [4,5] et que, parmi ces complexes, les espèces ternaires constituées à partir de deux ligands de nature différente sont le plus souvent prépondérantes [6—8].

Parallèlement à la découverte de l'activité spécifique de complexes à ligands mixtes [9—12], l'étude expérimentale de leurs stabilités a été entreprise, aboutissant à la conclusion que la formation de la plupart de ces espèces était favorisée relativement à celle des binaires correspondantes, tandis que d'autres, plus rares, se trouvaient être défavorisées [13,14].

Cette observation a suscité un intérêt certain pour la recherche fondamentale des causes de la surstabilité des complexes ternaires [13—17]. Les travaux consacrés à ce problème ont d'abord consisté en comparaisons de constantes d'équilibre déterminées dans des conditions expérimentales particulières [13]. Par la suite, quelques investigations des fonctions thermodynamiques de formation de ce type d'espèces ont apporté un certain nombre d'éléments de compréhension complémentaire [18—24].

Par exemple, il est acquis que les espèces ternaires ont une tendance particulière à la stabilisation lorsque les binaires qui les engendrent ont des configurations géométriques semblables [13]. Il en est de même pour la similitude de leurs états de spin et de la nature de leurs liaisons σ ou π [13], ainsi que pour celle de la nature des cycles des chélates constitutifs [25].

On sait aussi qu'en principe, les complexes binaires incorporant un groupement imidazole préfèrent former des espèces ternaires avec des ligands contenant l'oxygène et non l'azote comme atomes donneurs [26], ce qui confirme l'observation de la tendance générale qu'ont des ligands dissemblables, contenant l'un l'oxygène, l'autre l'azote, pour la complexation mixte [15].

Des traits particuliers tels que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatiques des amino-acides [27] ou le rapport K_1/K_2 des constantes d'équilibre des espèces binaires [28] joueraient aussi un rôle. L'influence de la stéréosélectivité a également été abordée [24,25].

Du point de vue thermodynamique, certains auteurs ont trouvé que les stabilités des complexes ternaires qu'ils avaient étudiés provenaient des changements entropiques [29,30], d'autres que des changements enthalpiques devaient s'ajouter aux facteurs statistiques [31,32].

Aucune loi générale n'a cependant encore pu être tirée de l'ensemble de ces observations. En fait, la diversité des interprétations, qui conduit généralement à la conclusion synthétique que la stabilité des complexes ternaires dépend de facteurs variés [14], provient de ce que les diverses études effectuées à ce jour sont fragmentaires et correspondent à des conditions expérimentales particulières interdisant de larges recoupements.

Développant un effort dans le sens d'une étude systématique susceptible d'apporter des informations claires sur le problème envisagé, nous avons entamé la détermination des fonctions thermodynamiques de complexation de Ni(II) — choisi pour sa propriété de former des complexes ternaires de types

stoechiométriques multiples — avec des amino-acides de réf. 33, dont les constantes d'équilibre avaient été calculées auparavant [34]. Nous poursuivons cet objectif dans le présent mémoire, en étendant nos déterminations calorimétriques au système binaire Ni—valine et aux systèmes ternaires Ni—glycine—valine et Ni—alanine—valine dans les conditions expérimentales de l'étude antérieure de leurs stabilités [35].

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

La glycine et le perchlorate de sodium étaient des produits Merck 'pro analysi', la DL- α -alanine et la DL-valine Merck 'pour usages biochimiques'.

La solution mère de Ni²⁺ a été préparée à partir de perchlorate de nickel G. Frederick Smith Chemical Co. Son titre exact a été déterminé par titrage complexométrique à l'EDTA, avec la murexide comme indicateur [36]. Elle a été acidifiée avec de l'acide perchlorique Prolabo 'Normatom', de manière à éviter son hydrolyse et l'absorption de gaz carbonique. Sa teneur en protons a été vérifiée par mesure potentiométrique.

Les solutions de soude ont été confectionnées avec de l'eau désionisée fraîchement bouillie, et standardisées par titrage avec de l'hydrogénéphthalate de potassium Prolabo 'pour analyses'. La préparation des solutions et les expériences impliquant l'usage de la soude ont toutes été effectuées sous atmosphère d'azote 'U' de l'Air Liquide.

Appareillage et techniques

Les détails concernant les équipements potentiométriques et calorimétriques, ainsi que les techniques particulières mises en oeuvre, ont été communiquées dans notre étude précédente [33]. Nous ne reviendrons donc pas sur ce sujet. Rappelons seulement que l'ensemble de nos expériences a été effectué à 25°C, en milieu aqueux dont la force ionique était fixée à 1 M au moyen de perchlorate de sodium. Notons aussi que la grandeur $-\log [H]$ sera par la suite dénommée pH.

Chaleurs de protonation de la DL-valine

Comme lors de notre précédente étude concernant la glycine et la DL- α -alanine [33], nous n'avons étudié que la chaleur de protonation du groupement amino de la valine, qui seul interfère avec les réactions de complexation dans l'intervalle de pH considéré. Les variations du nombre de moles n_{HA} de valine protonée au cours du titrage des solutions acides initiales par la soude ont été déduites de l'équation

$$[HA] = C_{HA} - C_{OH} - [H] + [OH] \quad (1)$$

en tenant compte des volumes et des pH initiaux et finaux. Dans cette rela-

TABLEAU 1

Chaleurs de neutralisation de la DL-valine avec la soude (H₂O; NaClO₄ 1 M; 298,15 K)

$C_{HA} \times 10^2$ (mole dm ⁻³)	$C_{NaOH} \times 10^2$ (mole dm ⁻³)	pH _i	pH _f	$N_{HA} \times 10^4$ (mole)	Q_c (J)	$-\Delta H^0$ (J mole ⁻¹)
1,2736	2,5641	6,42	11,93	9,9337	8,9483	9008
1,2736	2,5641	6,42	11,93	9,9337	9,0190	9079
1,2736	2,5641	6,42	11,93	9,9337	8,9609	9021
1,2736	2,5641	6,42	11,93	9,9337	8,9236	8983

tion, les symboles C_X et $[X]$ représentent respectivement les concentrations totale et d'équilibre d'une espèce X.

La combinaison de ces grandeurs avec les chaleurs de neutralisation de l'acide-amino, corrigées de la dilution et de la formation de l'eau [37] a conduit au calcul de l'enthalpie standard de neutralisation (Tableau 1)

$$\Delta H_n^0 = \frac{Q_c}{(n_{HA})_f - (n_{HA})_i} \quad (2)$$

Enfin, l'enthalpie standard de protonation de la valine a été déduite de la relation ci-dessous

$$\Delta H^0 = -56,484 - \Delta H_n^0 \quad (3)$$

dans laquelle la chaleur de formation de l'eau correspondant à nos conditions expérimentales a été tirée d'une étude antérieure [38].

Chaleurs de formation des complexes Ni^{2+} -DL-valine

Les solutions initiales de réactifs ont été acidifiées de manière à ce que la complexation y soit maintenue négligeable. Les concentrations d'acide perchlorique introduites à cet effet ont donc été prises en compte dans le calcul des concentrations de valine encore protonée après la réaction, selon

$$[HA] = C_{HA} + C_{HClO_4} - C_{OH} - [H] + [OH] \quad (4)$$

Les concentrations de valine anionique à l'équilibre étaient déduites de la relation

$$\log[A] = \log[HA] - \log \beta_{0110} - \log[H] \quad (5)$$

où β_{0110} symbolise la constante de protonation de la valine [35].

La chaleur réactionnelle a été corrigée des divers effets parasites [33], puis rapportée à une mole de métal, conformément à l'équation

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{Ni} V} = \frac{\sum_1^3 \Delta H_r^0 \beta_{10r0} [A]^r}{\sum_0^3 \beta_{1cr0} [A]^r} \quad (6)$$

Les couples de données ($\overline{\Delta H}$, $[A]$) rassemblés dans le Tableau 2 ont

TABLEAU 2

Données expérimentales du système Ni^{2+} -DL-valine (H_2O ; NaClO_4 1 M; 298,15 K; $V = 0.078 \text{ dm}^3$)

$C_{\text{HA}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{Ni}} \times 10^3$ (mole dm^{-3})	$C_{\text{NaOH}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH	$[A] \times 10^5$ (mole dm^{-3})	Q_c (J)	ΔH_{exp} (kJ mole $^{-1}$)	ΔH_{calc} (kJ mole $^{-1}$)
1,528	5,144	0,267	6,22	0,4373	3,3823	8,431	8,460
1,528	5,144	0,267	6,22	0,4373	3,3606	8,376	8,460
1,528	5,144	0,381	6,53	0,8120	4,9735	12,397	12,309
1,528	5,144	0,381	6,53	0,8120	5,0392	12,560	12,309
1,528	5,144	0,496	6,83	1,4584	6,6136	16,485	16,476
1,528	5,144	0,496	6,83	1,4584	6,5567	16,343	16,476
1,528	5,144	0,648	7,22	3,0500	8,9002	22,184	22,058
1,528	5,144	0,648	7,22	3,0500	8,7625	21,840	22,058
1,528	5,144	0,763	7,53	5,4190	10,5182	26,217	26,317
1,528	5,144	0,763	7,53	5,4190	10,5922	26,401	26,317
1,528	5,144	0,877	7,86	9,8560	12,0825	30,116	30,342
1,528	5,144	0,877	7,86	9,8560	12,2302	30,485	30,342
1,528	5,144	0,953	8,08	14,4400	13,0645	32,564	32,627
1,528	5,144	0,953	8,08	14,4400	13,1252	32,715	32,627
1,528	5,144	1,030	8,33	22,2800	13,9377	34,740	34,987
1,528	5,144	1,030	8,33	22,2800	14,1289	35,217	34,987
1,528	5,144	1,030	8,33	22,2800	14,0315	34,974	34,987
1,528	5,144	1,144	8,76	46,2800	15,4465	38,501	38,706
1,528	5,144	1,144	8,76	46,2800	15,6264	38,949	38,706
1,528	5,144	1,297	9,28	93,3000	17,0213	42,426	42,317
1,528	5,144	1,297	9,28	93,3000	16,9222	42,179	42,317
1,528	5,144	1,411	9,72	137,1100	17,8857	44,580	44,329
1,528	5,144	1,411	9,72	137,1100	17,7058	44,133	44,329

ensuite été traités au moyen du programme CALØR 1 [39] sur ordinateur IRIS 45 CII. La dernière colonne de droite du Tableau 2 montre les valeurs de $\Delta\tilde{H}$ recalculées à partir des résultats obtenus, que rapporte le Tableau 5.

Chaleurs de formation des complexes ternaires

Sur la base des constantes de stabilité déterminées antérieurement [35], nous avons effectué les calculs préliminaires de la distribution des complexes dans les deux systèmes envisagés, pour des solutions de diverses compositions. Nous avons ensuite sélectionné les conditions les plus favorables à la formation des complexes ternaires, en prenant cependant soin d'utiliser les gammes de concentrations de réactifs les plus larges possibles. La mesure

TABLEAU 3

Données expérimentales du système Ni²⁺—glycine—DL-valine (H₂O; NaClO₄ 1 M; 298,15 K; V = 0.078 dm⁻³)

Ni : Gly : Val	C _{Ni} × 10 ² (mole dm ⁻³)	pH _i	pH _f	Q _c (J)	$\Delta\tilde{H}_{exp.}$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta\tilde{H}_{calc.}$ (kJ mole ⁻¹)
1 1 1	0,5	3,77	8,55	12,9315	33,158	33,292
	0,5	3,77	8,55	12,8959	33,066	33,292
	0,5	3,77	8,55	13,0783	33,535	33,292
	0,5	3,77	8,55	13,0327	33,418	33,292
	1,0	3,80	8,02	24,8776	31,895	31,957
	1,0	3,80	8,02	25,1358	32,225	31,957
	1,0	3,80	8,02	24,7931	31,786	31,957
1 1 4	0,5	3,73	8,94	19,4146	49,781	49,677
	0,5	3,73	8,94	19,2790	49,434	49,677
	0,5	3,73	8,94	19,4619	49,903	49,677
	1,0	3,75	8,96	40,4773	51,894	52,112
	1,0	3,75	8,96	40,3630	51,748	52,112
	1,0	3,75	8,96	40,9668	52,522	52,112
	1,0	3,75	8,96	40,7124	52,195	52,112
1 2 1	0,5	3,85	9,34	19,5175	50,045	49,760
	0,5	3,85	9,34	19,2824	49,442	49,760
	0,5	3,72	9,73	20,2372	51,890	51,543
	0,5	3,72	9,73	20,0983	51,534	51,543
	0,5	3,72	9,73	19,9564	51,170	51,543
	1,0	3,85	8,99	38,8752	49,840	49,840
	1,0	3,85	8,99	39,1719	50,220	49,840
	1,0	3,85	8,99	38,6237	49,518	49,840
1 2 4	1,0	3,83	9,20	43,2513	55,450	55,543
	1,0	3,83	9,20	43,6822	56,003	55,543
	1,0	3,83	9,20	43,0588	55,204	55,543
1 5 10	0,5	3,74	8,49	21,2635	54,522	54,706
	0,5	3,74	8,49	21,4154	54,911	54,706
	0,5	3,71	6,73	13,2482	33,970	33,727
	0,5	3,71	6,73	13,0490	33,459	33,727

TABLEAU 4

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

Ni : Ala : Val	$C_{\text{Ni}} \times 10^2$ (mole dm^{-3})	pH _i	pH _f	Q_c (J)	$\widetilde{\Delta H}_{\text{exp.}}$ (kJ mole ⁻¹)	$\widetilde{\Delta H}_{\text{calc.}}$ (kJ mole ⁻¹)
1 1 1	0,5	3,66	8,50	12,0863	30,991	31,225
	0,5	3,66	8,50	12,1290	31,100	31,225
	0,5	3,66	8,50	12,3164	31,581	31,225
	0,5	3,66	8,50	12,2399	31,384	31,225
	1,0	3,80	8,07	23,4810	30,104	30,346
	1,0	3,80	8,07	23,4580	30,074	30,346
	1,0	3,80	8,07	23,9279	30,677	30,346
	1 1 4	1,0	3,80	9,20	40,3208	51,693
1,0		3,80	9,20	40,5886	52,036	51,672
1,0		3,80	9,20	39,9584	51,229	51,672
1 2 1	0,5	3,63	9,40	17,7941	45,626	45,288
	0,5	3,63	9,40	17,5251	44,936	45,288
	0,5	3,80	9,04	16,6130	42,597	42,735
	0,5	3,80	9,04	16,7289	42,894	42,735
	1,0	3,73	8,92	34,9230	44,773	44,451
	1,0	3,73	8,92	34,4464	44,162	44,451
	1,0	3,74	10,24	39,1392	50,179	50,421
	1,0	3,74	10,24	39,4953	50,635	50,421
1 2 4	0,5	3,89	9,30	20,2142	51,831	51,831
	0,5	3,89	9,30	20,1359	51,630	51,831
	0,5	3,89	9,30	20,2941	52,036	51,831
1 5 10	0,5	3,67	8,60	20,0070	51,300	51,660
	0,5	3,67	8,60	20,2895	52,024	51,660
	0,5	3,67	8,60	20,15056	51,668	51,660
	1,0	3,77	7,02	29,0093	37,192	37,451
	1,0	3,77	7,02	29,4792	37,794	37,451
	1,0	3,85	9,03	42,4454	54,417	54,095
	1,0	3,85	9,03	41,9655	53,802	54,095

TABLEAU 5

Grandeurs thermodynamiques relatives aux complexes des systèmes Ni^{2+} —glycine—DL-valine et Ni^{2+} —DL- α -alanine—DL-valine (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(val)	55,271	47,46 ± 0,06	26,19
Ni(val)	30,041	16,53 ± 0,08	45,31
Ni(val) ₂	54,727	36,34 ± 0,21	61,67
Ni(val) ₃	70,760	54,46 ± 0,82	54,64
Ni(gly)(val)	60,367	37,05 ± 0,16	78,16
Ni(gly) ₂ (val)	81,726	59,02 ± 0,33	76,11
Ni(gly)(val) ₂	78,642	56,49 ± 0,30	74,27
Ni(ala)(val)	58,492	36,79 ± 0,19	72,72
Ni(ala) ₂ (val)	76,416	56,62 ± 0,74	66,40
Ni(ala)(val) ₂	76,642	55,58 ± 0,32	70,62

des pH initiaux et finaux a permis de calculer les concentrations correspondantes de chacune des espèces en présence. Les chaleurs mesurées pour ces réactions ont été corrigées de tous les effets parasites [33], ainsi que des chaleurs de neutralisation des deux coordinats impliqués, puis rapportées à une mole de métal, selon

$$\tilde{\Delta H} = \frac{Q_c}{C_{Ni} \cdot V} \quad (7)$$

Les grandeurs ($\tilde{\Delta H}$, α_{pqrs}), α_{pqrs} représentant la proportion d'ion Ni^{2+} existant sous la forme du complexe $M_p H_q A_r B_s$, ont ensuite été traitées au moyen du programme CALOR 2 [40]. Ces données expérimentales sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4, dont les colonnes d'extrême-droite montrent les valeurs $\tilde{\Delta H}$ recalculées à partir des enthalpies standard obtenues, qui ont été regroupées dans le Tableau 5.

DISCUSSION

En ce qui concerne la DL-valine, l'examen de ses fonctions thermodynamiques de coordination conduit à des conclusions voisines de celles déjà avancées pour la glycine et la DL- α -alanine.

En effet, la protonation de son groupement amino est largement dominée par le terme enthalpique, qui rend compte du caractère fortement covalent de la liaison formée. Par ailleurs, l'existence d'un zwitterion maintient une solvatation importante autour des extrémités chargées de l'espèce protonée. Ceci tend à imprimer à la réaction une variation d'entropie faible, mais le caractère intrinsèque des réactifs en présence [41] pourrait suffire à lui seul à expliquer les valeurs observées.

Pour la coordination de l'ion Ni^{2+} , la part de l'enthalpie dans l'enthalpie libre augmente globalement avec le degré de la complexation. Si l'on exa-

TABLEAU 6

Grandeurs thermodynamiques standard de formation des complexes successifs des systèmes binaires

Etape de complexation	$-\Delta G^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H^0$ (kJ mole ⁻¹)	ΔS^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)
Ni(gly) *	32,50	17,24	51,17
Ni(gly) ₂ *	27,47	20,58	23,09
Ni(gly) ₃ *	19,65	22,64	-10,02
Ni(ala) "	30,78	16,82	46,82
Ni(ala) ₂ *	25,81	20,50	17,82
Ni(ala) ₃ *	17,93	19,29	-4,54
Ni(val)	30,04	16,53	45,31
Ni(val) ₂	24,69	19,81	16,36
Ni(val) ₃	16,03	18,12	-7,03

* Grandeurs tirées de la réf. 33.

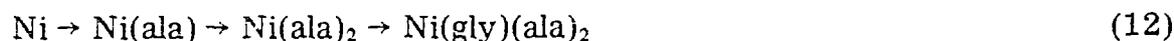
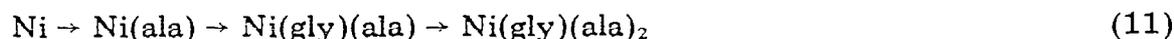
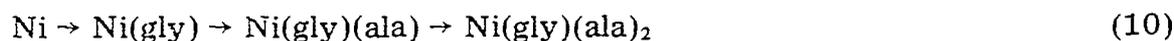
mine soigneusement les valeurs enthalpiques et entropiques relatives aux étapes successives de fixation de chaque ligand à l'ion métallique (Tableau 6), on constate que la baisse régulière de stabilité des espèces formées, qu'expriment les enthalpies libres, se traduit par une diminution régulière des entropies correspondantes. Il n'en est cependant pas de même des enthalpies. En effet l'enthalpie "successive" de formation de Ni(val)₃ est algébriquement supérieure à celle de Ni(val)₂, laquelle est inférieure à celle de Ni(val). Ceci est également vrai pour les complexes correspondants de l'alanine, mais pas pour ceux de la glycine. Pour ces derniers, l'enthalpie baisse régulièrement de la première à la troisième étape de complexation, la baisse parallèle — plus importante — du terme entropique relatif au troisième complexe masquant le phénomène au niveau de la comparaison des enthalpies libres de complexation des trois systèmes. Cette observation tend à prouver que dans le cas de l'alanine et de la valine, les groupements méthyles exercent, vis à vis des centres réactionnels, un certain empêchement à la solvatation du troisième complexe: en effet, relativement à la glycine, l'entropie de réaction serait alors plus élevée du fait de la moindre fixation de molécules d'eau; parallèlement, le nombre supérieur de ruptures de liaisons d'hydratation se traduirait par une variation d'enthalpie algébriquement plus élevée.

Examinons maintenant les grandeurs thermodynamiques de formation des complexes ternaires. Tout d'abord nous envisagerons les diverses possibilités de formation des espèces ternaires d'après le modèle de Baxter et Williams [43], comme nous l'avions déjà fait dans notre précédent mémoire sur le seul système Ni—gly—ala [33].

Nous avons considéré, d'une part



d'autre part

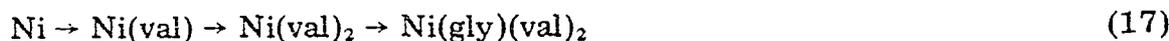
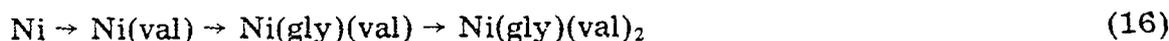
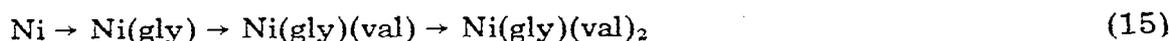


et inversement pour Ni(gly)₂(ala).

De manière analogue, considérons ici, d'une part



d'autre part



et inversement pour Ni(gly)₂val.

Pour le système Ni—ala—val, les calculs sont les mêmes, en remplaçant

TABLEAU 7

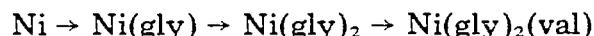
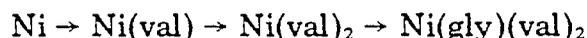
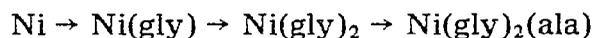
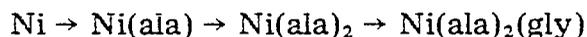
Comparaison des grandeurs thermodynamiques standard de formation des complexes successifs des systèmes ternaires

Espèce	$-\Delta G_{\text{exp.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta G_{\text{calc.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$(\Delta G_{\text{exp.}}^0 - \Delta G_{\text{calc.}}^0)$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{exp.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{calc.}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$(\Delta H_{\text{calc.}}^0 - \Delta H_{\text{exp.}}^0)$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta S_{\text{exp.}}^0$ (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta S_{\text{calc.}}^0$ (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	$(\Delta S_{\text{exp.}}^0 - \Delta S_{\text{calc.}}^0)$ (J mole ⁻¹ K ⁻¹)
Ni(gly)(ala) *	60,94	58,31	2,63	37,64	37,74	-0,10	78,14	68,99	9,15
		58,26	2,68		37,40	0,24		69,91	8,23
Ni(gly)(ala) ₂ *	80,53	76,24	4,29	57,21	57,03	0,18	78,20	64,45	13,75
		76,19	4,34		56,69	0,52		65,37	12,83
		76,25	4,28		59,96	-2,75		54,62	23,58
Ni(gly) ₂ (ala) *	81,38	77,90	3,48	59,94	60,04	-0,10	71,92	59,89	12,03
		77,96	3,42		60,38	-0,44		58,97	12,95
		77,90	3,48		57,11	2,83		69,72	2,20
Ni(gly)(val)	60,37	57,19	3,18	37,05	37,05	0,00	78,16	67,53	10,63
		57,51	2,86		37,11	-0,06		68,40	9,76
Ni(gly)(val) ₂	78,64	73,22	5,42	56,49	55,17	1,32	74,27	60,50	13,77
		73,54	5,10		55,23	1,26		61,37	12,90
		74,38	4,26		58,98	-2,49		51,65	22,62
Ni(gly) ₂ (val)	81,73	77,16	4,57	59,02	59,75	-0,73	76,11	58,38	17,73
		78,64	4,89		59,69	-0,67		57,51	18,60
		76,00	5,73		55,94	3,08		67,23	8,88
Ni(ala)(val)	58,49	55,47	3,02	36,79	36,63	0,16	72,72	63,18	9,54
		55,85	2,64		37,03	-0,24		63,13	9,59
Ni(ala)(val) ₂	76,64	71,50	5,14	55,58	54,75	0,83	70,62	56,15	14,47
		71,88	4,76		55,15	0,43		56,10	14,52
		72,66	3,98		55,63	-0,50		57,13	13,49
Ni(ala) ₂ (val)	76,42	73,78	2,64	56,62	56,32	0,30	66,40	58,59	7,81
		73,40	3,02		55,92	0,70		58,64	7,76
		72,62	3,80		55,44	1,18		57,61	8,79

* Valeurs tirées de la réf. 33.

(gly) par (ala) dans les relations (13)—(17). Le Tableau 7 regroupe toutes les valeurs théoriques et expérimentales avec leurs écarts, pour l'ensemble des trois systèmes ternaires étudiés jusqu'ici.

On y distingue que les chemins réactionnels



aboutissent à des valeurs singulières des variations enthalpiques et entropiques théoriques, par rapport aux autres possibilités de formation des complexes considérés; ce phénomène étant quasi négligeable pour le système Ni—ala—val.

Ceci semble provenir de la propriété du système Ni—gly déjà mentionnée plus haut, à savoir que l'enthalpie "successive" de formation de Ni(gly)₃ est plus basse que celle de Ni(gly)₂, tandis que l'enthalpie libre correspondante est plus élevée.

Nous avons également calculé des grandeurs thermodynamiques statistiques selon [14]

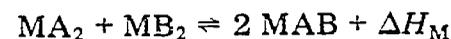
$$\Delta G_{\text{MA}_r\text{B}_s} = \frac{r}{r+s} \Delta G_{\text{MA}(r+s)} + \frac{s}{r+s} \Delta G_{\text{MB}(r+s)} + 5,709 \log \frac{(r+s)}{r! s!} \quad (18)$$

$$\Delta H_{\text{MA}_r\text{B}_s} = \frac{r}{r+s} \Delta H_{\text{MA}(r+s)} + \frac{s}{r+s} \Delta H_{\text{MB}(r+s)} \quad (19)$$

$$\Delta S_{\text{MA}_r\text{B}_s} = \frac{r}{r+s} \Delta S_{\text{MA}(r+s)} + \frac{s}{r+s} \Delta S_{\text{MB}(r+s)} + 19,150 \log \frac{(r+s)}{r! s!} \quad (20)$$

Elles sont comparées aux valeurs expérimentales correspondantes dans le Tableau 8. On constate à l'examen de ce Tableau que les écarts d'enthalpie libre ($\Delta G_{\text{stat.}} - \Delta G_{\text{exp.}}$) qui dénotent la complexation ternaire la plus favorable se rapportent au système Ni—gly—val. Ce fait a été largement discuté au moyen des méthodes habituelles d'estimation quantitative de la surstabilité des complexes ternaires lors de la détermination des constantes de stabilité ionique β_{10rs} des complexes NiA_rB_s ($\beta_{10rs} = [\text{NiA}_r\text{B}_s]/[\text{Ni}][\text{A}]^r[\text{B}]^s$) [35].

Il faut également noter que cette stabilisation maximum pour le système Ni—gly—val est en accord avec les travaux de Gergely et al. [27,42], qui ont observé que certains complexes ternaires du cuivre(II) avec des amino acides bidentés étaient plus stables lorsque le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique était impair. Par contre, en ce qui concerne les systèmes Cu(II)—histamine—amino acide (amino acide = glycine, alanine, acide α -aminobutyrique, norvaline), la surstabilisation est identique quel que soit le nombre des atomes de carbone et seules les valeurs de ΔH_M correspondant à l'équilibre



sont affectées par ce facteur [20].

TABLEAU 8

Grandeurs thermodynamiques standard de formation de complexes ternaires. Comparaison des valeurs expérimentales et statistiques

Complexe	$-\Delta G_{\text{stat}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta G_{\text{exp}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	ΔG_{exp}^0 (kJ mole ⁻¹)	ΔG_{stat}^0 (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{stat}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{exp}}^0$ (kJ mole ⁻¹)	ΔH_{exp}^0 (kJ mole ⁻¹)	ΔS_{stat}^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{exp}^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{stat}^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{exp}^0 (J mole ⁻¹ K ⁻¹)
Ni(gly)(ala) *	60,00	60,94	0,94	0,94	37,57	37,64	0,07	75,21	78,14	2,93	2,93
Ni(gly)(ala) ₂ *	78,95	80,53	1,58	1,58	57,89	57,21	-0,68	70,61	78,20	7,59	7,59
Ni(gly) ₂ (ala) *	80,64	81,38	0,74	0,74	59,18	59,94	0,76	71,99	71,92	-0,07	-0,07
Ni(gly)(val)	59,06	60,37	1,31	1,31	37,08	37,05	-0,03	73,72	78,16	4,44	4,44
Ni(gly)(val) ₂	76,44	78,64	2,20	2,20	56,46	56,49	0,03	66,97	74,27	7,30	7,30
Ni(gly) ₂ (val)	79,39	81,73	2,34	2,34	58,46	59,02	0,56	70,17	76,11	5,94	5,94
Ni(ala)(val)	57,38	58,49	1,11	1,11	36,83	36,79	-0,04	68,91	72,72	3,81	3,81
Ni(ala)(val) ₂	74,74	76,64	1,90	1,90	55,18	55,58	0,40	65,59	70,62	5,03	5,03
Ni(ala) ₂ (val)	76,00	76,42	0,42	0,42	55,89	56,62	0,73	67,41	66,40	-1,01	-1,01

* Grandeurs expérimentales tirées de la réf. 33.

TABLEAU 9

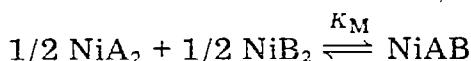
Grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction de formation des complexes mixtes du type NiAB

Espèce	log K_M	$-\Delta G_M$	ΔH_M	ΔS_M	log K_S	$-\Delta G_S^a$	ΔS_S^b	$-\Delta G_{M,e}^c$	$\Delta G_{M,c}$	$\Delta H_{M,e}^d$	$-\Delta H_{M,c}$
Ni(gly)(ala)	0,47	2,68	-0,07	8,69	0,17	0,97	2,95	0,65	0,32	0,23	0,30
Ni(gly)(val)	0,53	3,01	+0,03	10,20	0,23	1,31	4,46	0,98	0,33	0,35	0,32
Ni(ala)(val)	0,50	2,85	+0,04	9,57	0,19	1,14	3,83	0,84	0,30	0,30	0,26

N.B. : Les variations d'enthalpie libre et d'enthalpie sont exprimées en kJ mole⁻¹ et les variations d'entropie en J mole⁻¹ K⁻¹.
a,b,c,d, sont calculés d'après réf. 18: a $\Delta G_M + RT \ln 2$; b $\Delta S_M - R \ln 2$; c $-\nu(\Delta S_M - R \ln 2)$; d $(T - \nu)(\Delta S_M - R \ln 2)$.

Le Tableau 8 montre que les incréments d'enthalpie libre de ce système sont d'origine entropique, les enthalpies expérimentales étant, aux incertitudes près, égales aux enthalpies statistiques. Cette dernière remarque est d'ailleurs valable pour l'ensemble des complexes des trois systèmes étudiés exception faite notamment des espèces Ni(gly)₂ (ala) et Ni(ala)₂ (val) pour lesquelles il faut remarquer que les incertitudes sur les déterminations des valeurs de ΔH^0 sont parmi les plus importantes (respectivement $\Delta H^0 = -59,94 \pm 0,64$ [33] et $\Delta H^0 = -56,62 \pm 0,74$).

Cette origine entropique des incréments d'enthalpie libre peut-être aussi mise en évidence par des méthodes analogues à celles utilisées par I et Nancollas [18]. Prenons comme exemple le cas des complexes mixtes du type NiAB dont la formation est représentée par l'équilibre



dont la constante $K_M = \beta_{1011}/(\beta_{1020} + \beta_{1002})^{1/2}$ comporte une contribution d'origine purement statistique dont la valeur est $K_{\text{stat.}} = 2$. Il est donc possible de définir une constante de stabilisation K_s telle que

$$\log K_s = \log K_M - \log K_{\text{stat.}} \quad (21)$$

D'autre part nous avons calculé les fonctions thermodynamiques

$$\Delta G_M = RT \ln K_M \quad (22)$$

$$\Delta H_M = \Delta H_{\text{NiAB}} - 1/2 \Delta H_{\text{NiA}_2} - 1/2 \Delta H_{\text{NiB}_2} \quad (23)$$

$$\Delta S_M = \Delta S_{\text{NiAB}} - 1/2 \Delta S_{\text{NiA}_2} - 1/2 \Delta S_{\text{NiB}_2} \quad (24)$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 9. On constate que $\log K_M$ est positif pour tous les systèmes et que les valeurs de ΔH_M ne sont pas significativement différentes de zéro ce qui montre à nouveau que la stabilisation ($\log K_s > 0$ dans les trois cas) est d'origine essentiellement entropique. Ce type de calcul est analogue à la démarche déjà effectuée antérieurement par deux d'entre nous puisque $\log K_s$ est identique aux valeurs Δ_{rs} (calculées pour les neuf complexes ternaires [35]) toutes positives et caractérisant la surstabilité des espèces mixtes.

Enfin il est intéressant d'analyser les phénomènes en subdivisant les fonctions thermodynamiques en deux termes: l'un dépendant de la température, l'autre n'en dépendent pas. Cette approche a été développée par Degischer et Nancollas [44] et utilisée ensuite notamment par I et Nancollas [18] puis Gergely et Sovago [20] en utilisant les équations

$$\Delta H_c = \Delta H - \Delta H_e \quad (25)$$

où

$$\Delta H_e = (T - \nu)(\Delta S + \Delta nR \ln 55,5) \quad (26)$$

Dans l'équation (26), ν représente le coefficient de température de la constante diélectrique du solvant (219 K pour l'eau) et Δn la variation du nombre d'espèces en solution au cours de la réaction.

Le Tableau 10 indique les valeurs obtenues pour ΔH_e , $-\Delta H_c$ et $-\Delta H_c/$

TABLEAU 10

Calculs de ΔH_e , $-\Delta H_c$, $-\Delta H_c/(r+s)$ pour les 18 complexes NiA_rB_s

Espèce	Δn	ΔH_e (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_c$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_c/(r+s)$ (kJ mole ⁻¹)
Ni(gly)	1	6,68	23,92	23,92
Ni(ala)	1	6,34	23,16	23,16
Ni(val)	1	6,22	22,75	22,75
Ni(gly) ₂	2	11,14	48,96	24,48
Ni(ala) ₂	2	10,38	47,70	23,85
Ni(val) ₂	2	10,15	46,49	23,25
Ni(gly)(ala)	2	11,45	49,09	24,54
Ni(gly)(val)	2	11,45	48,50	24,25
Ni(ala)(val)	2	11,02	47,81	23,91
Ni(gly) ₃	3	12,99	73,45	24,48
Ni(ala) ₃	3	12,66	69,27	23,09
Ni(val) ₃	3	12,23	66,69	22,23
Ni(gly) ₂ (val)	3	13,93	72,95	24,32
Ni(gly)(val) ₂	3	13,78	70,27	23,42
Ni(ala) ₂ (val)	3	13,16	69,78	23,26
Ni(ala)(val) ₂	3	13,49	69,07	23,02
Ni(gly)(ala) ₂	3	14,09	71,30	23,77
Ni(gly) ₂ (ala)	3	13,60	73,54	24,51

($r+s$), cette grandeur représentant la variation de ΔH_c par mole de ligands fixés sur l'ion métallique.

On constate que pour Δn donné, les différentes séries de valeurs ΔH_e et $-\Delta H_c$ sont sensiblement constantes, indiquant bien de nouveau l'origine entropique des phénomènes de surstabilisation des complexes ternaires lorsque les ligands possèdent des sites de coordination identiques. Enfin, les 18 valeurs de $-\Delta H_c/(r+s)$ présentent une valeur moyenne de 23,68 kJ mole⁻¹ avec un écart-type de 0,67 soit environ 5,67 kcal mole⁻¹ par liaison Ni(O—N) du type "glycine". Cette valeur est en très bon accord avec celle plus ancienne indiquée par Degischer et Nancollas [44] qui est de 5,9 kcal mole⁻¹ pour les complexes analogues du nickel(II) avec la glycine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.R. Williams, *The Metals of Life*, Van Nostrand Reinhold, London, 1971.
- 2 D.A. Phipps, *Metals and Metabolism*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
- 3 A.S. Prasad et D. Oberleas, *Trace Elements in Human Health and Disease*, Vols. I et II, Academic Press, New York, 1976.
- 4 H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vols. 1—9, Marcel Dekker, New York, 1973—1979.
- 5 D.R. Williams (Ed.), *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, C.C. Thomas, Springfield, IL, 1976.
- 6 H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973.

- 7 P.S. Hallman, D.D. Perrin et A.E. Watt, *Biochem. J.*, 121 (1971) 549.
- 8 P.M. May, P.W. Linder et D.R. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 588.
- 9 P.Z. Neumann et A. Sass-Kortsak, *Vox Sang.*, 8 (1963) 111.
- 10 B. Sarkar et T.P.A. Kruck, dans J. Peisach, P. Aisen et W.E. Blumberg (Eds.), *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York, 1966, p. 183.
- 11 B. Sarkar et T.P.A. Kruck, *Can. J. Biochem.*, 45 (1967) 2046.
- 12 P.Z. Neumann et A. Sass-Kortsak, *J. Chim. Invest.*, 46 (1967) 646.
- 13 R.P. Martin, M.M. Petit-Ramel et J.P. Scharff, dans H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 1.
- 14 R.P. Martin et J.P. Scharff, dans D.R. Williams (Ed.), *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, C.C. Thomas, Springfield, IL, 1976, p. 120.
- 15 G.A. L'Heureux et A.E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 481.
- 16 H. Sigel, P.R. Huber, Q. Griesser et B. Prijs, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1198.
- 17 H. Sigel, *Angew. Chem.*, 14 (1975) 394.
- 18 T.P. I et G.H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2414.
- 19 A. Yingst, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1199.
- 20 A. Gergely et I. Sovago, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 4355.
- 21 I. Nagypal, A. Gergely et E. Farkas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 699.
- 22 A.C. Baxter et D.R. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1757.
- 23 L.D. Pettit et J.L.M. Swash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2416.
- 24 G. Brookes et L.D. Pettit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1918.
- 25 H.C. Freeman et R.P. Martin, *J. Biol. Chem.*, 244 (1969) 4823.
- 26 H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 101.
- 27 A. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal et R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 435.
- 28 I. Sovago, T. Kiss et A. Gergely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 964.
- 29 H. Yokoi, M. Otagiri et T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 2402.
- 30 G. Degisher et G.H. Nancollas, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1259.
- 31 S. Bruckenstein et L.D. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4790.
- 32 A.T. Advani, H.M.N.H. Irving et L.D. Pettit, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2649.
- 33 O. Enea, G. Berthon, M. Cromer-Morin et J.P. Scharff, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 311.
- 34 R.P. Martin et L. Mosoni, *Bull. Soc. Chim.*, (1970) 2917.
- 35 M. Morin et J.P. Scharff, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 2198.
- 36 G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1959.
- 37 M.J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 335.
- 38 L. Fabrizzi, R. Barbucci et P. Paoletti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1529.
- 39 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 479.
- 40 G. Berthon et T. Berg, *J. Calorim. Anal. Therm.*, 7 (1976) 2/7/1—2/7/8.
- 41 S. Ahrland, dans C.K. Jørgensen et al. (Eds.), *Structure and Bonding*, Vol. 5, Springer Verlag, New York, 1968.
- 42 A. Gergely, I. Sovago et I. Nagypal, *Magy. Kem. Foly.*, 77 (1971), 378.
- 43 A.C. Baxter et D.R. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1757.
- 44 G. Degischer et G.H. Nancollas, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1125.