

**THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DES METAUX DE
TRANSITION PAR LES ACIDES α -AMINES. I. ETUDE
POTENTIOMETRIQUE DES SYSTEMES
CUIVRE(II)-PHENYLALANINE ET COBALT(II)-PHENYLALANINE**

MAX GANTEAUME et MARTINE DECRESSAC

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26, rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille
(France)*

(Reçu le 11 avril 1984)

ABSTRACT

Protonation constants for phenylalanine anion (L) and formation constants for complexes ML^+ and ML_2 ($M = Cu^{2+}$ or Co^{2+}) are reported for $I = 1$ M (Na)ClO₄ and $I = 1$ M (Na)Cl at 25 °C. The results are compared with those of other workers.

RESUME

Les constantes de protonation de l'anion phénylalanine (L) et les constantes de formation des complexes ML^+ et ML_2 ($M = Cu^{2+}$ ou Co^{2+}) sont données pour $I = 1$ M (Na)ClO₄ et $I = 1$ M (Na)Cl à 25 °C. Les résultats sont comparés à ceux de la littérature.

NOTATIONS

c ou $[]$	concentration d'une espèce considérée en mol l ⁻¹ = M
E	force électromotrice de la pile
$h, oh; ph, poh$	concentration des ions H ⁺ et OH ⁻ ; leur cologarithme
I	force ionique du milieu
K_{qzn}	constante de formation de l'espèce $M_qH_zL_n$ (ou de protonation de l'espèce $H_{z-1}L_n$)
$K_{(n-1),n}$	constante de formation de l'espèce $M_qH_zL_n$ à partir de l'espèce $M_qH_zL_{n-1}$
$k_e; pk_e$	produit ionique du solvant aqueux considéré; son cologarithme
L	ligand complexant ou anion phénylalanine
L	concentration analytique totale du ligand

L_0	concentration analytique totale du ligand dans une solution initiale (L_0 diminue au cours d'un titrage)
l	concentration du ligand à l'état libre
$l_{rz}; p l_{rz}$	concentration de l'espèce r -associée de charge z du ligand; son cologarithme
M ou M^{2+}	espèce métallique
M	concentration analytique totale de l'espèce métallique
m	concentration de l'espèce métallique à l'état libre
N	nombre de points expérimentaux
phe	phénylalanine
x	taux de neutralisation expérimental de l'acide aminé par une base forte, quelles que soient les formes dissoutes de celui-ci
Y_{calc}	taux de complexation moyen calculé
Y_{exp}	taux de complexation moyen expérimental
	Tous nos résultats sont donnés à $\pm 2 \sigma_m$ ($\sigma_m = \text{écart moyen}$)

INTRODUCTION

Depuis la découverte de la phénylalanine (acide amino-2 phényl-3 propanoïque), les propriétés complexantes de cet acide α -aminé ont suscité un grand intérêt en biochimie. Récemment, l'implication de la phénylalanine dans le développement du cancer et dans sa chimiothérapie a encore accru son importance.

Parmi les ions métalliques qui se complexent le plus fortement avec les acides aminés dans le milieu vivant, le cuivre(II) a un comportement différent de celui du cobalt(II) ou du fer(II ou III). Cette tendance ressort de plusieurs travaux (les plus nombreux concernent le cuivre) ayant trait à la thermodynamique de ces systèmes d'intérêt biologique et théorique. C'est la raison pour laquelle nous étudions la complexation de la phénylalanine avec le cuivre(II) et le cobalt(II).

Le but de nos investigations potentiométriques est:

- (1) de déterminer les constantes de protonation (ou de dissociation) de l'isomère L de la phénylalanine; les constantes de formation des complexes présents dans les solutions aqueuses des systèmes Cu(II)-phe et Co(II)-phe;
- (2) de calculer la répartition des espèces engendrées.

Les expériences sont réalisées avec deux sels de fond différents:

- (1) le perchlorate de sodium, milieu souvent cité dans la littérature, dont on affirme qu'il n'agit pas sur les réactifs présents dans la solution;
- (2) le chlorure de sodium, milieu biologique par excellence mais peu employé (car son utilisation semble poser des problèmes d'ordre expérimental); il est inédit en ce qui concerne les complexes métalliques de la phénylalanine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs utilisés (Tableau 1)

TABLEAU 1

Réactifs utilisés (l'eau est déminéralisée (appareil Millipore) et bouillie; sa réactivité est de l'ordre de $15 \text{ M}\Omega \text{ cm}$; les solutions de perchlorate de sodium sont neutralisées)

Réactif	Marque	Pureté	
Acide chlorhydrique	Prolabo	Normapur, R.P., fumant	$39\% > \text{HCl} > 37\%$
Acide oxalique	Prolabo	R.P. p. analyses	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} > 99,8\%$
Acide perchlorique	Fluka	puriss p.a.	$\text{HClO}_4 = 70\%$
Azote	Air liquide	U	
Chlorure de cobalt	Merck	pro analysi	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Chlorure de cuivre	Merck	pro analysi	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Chlorure de sodium	Merck	pro analysi	$\text{NaCl} > 99,5\%$
L-Phénylalanine	Koch Light	puriss. CHR	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 > 99\%$
L-Phénylalanine	Baker	NAS/NRS specifications	
Perchlorate de sodium	Fluka	puriss p.a.	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Perchlorate de cuivre	Koch Light	puriss.	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} > 99\%$
Soude	Riedel De Haen	p. analyses	$\text{NaOH} > 99\%$

Appareillage et mode opératoire

Les mesures potentiométriques sont réalisées à $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'azote, à l'aide d'un ensemble automatique de titrage qui comprend (représentation synoptique à la Fig 1):

(1) un programmeur électronique de fonctions, conçu et réalisé au laboratoire;

(2) un pH-mètre Tacussel Isis 20000, utilisé en millivoltmètre (E à $\pm 0,01 \text{ mV}$) et couplé d'une part à une électrode de verre Beckman 39004, d'autre

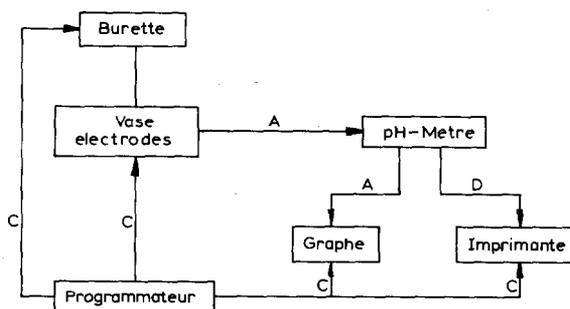


Fig. 1. Schéma synoptique de l'appareillage automatique de potentiométrie. A, signal analogique; C, signal de commande; D, signal digital.

part à une électrode au calomel de type saturé Tacussel CB;

(3) un enregistreur Sefram Geperac;

(4) une imprimante Olympia 621 à entrées parallèles;

(5) une burette d'injection à piston Tacussel type Electroburap, à commande électronique BC/VRE, reliée au vase réactionnel par une canalisation en téflon dont le faible diamètre de l'extrémité supprime pratiquement toute diffusion du titrant; cette dernière partie du montage est placée dans une enceinte thermorégulée. Le courant gazeux (débit constant d'azote, 8 l h^{-1}) qui traverse la partie inférieure du vase en verre fritté, assure l'agitation de la solution.

Le programmeur électronique de fonctions pilote automatiquement le reste de l'appareillage éliminant ainsi totalement les interventions manuelles. Avec le couplage pH-mètre-imprimante, les valeurs du potentiel sont obtenues directement; la précision des résultats s'en trouve accrue car il n'est pas nécessaire de travailler sur un graphe pour les calculer.

Le mode opératoire qui consiste à effectuer le titrage discontinu (de 20 à 100 injections partielles) d'une solution de volume initial compris entre 10 et 50 ml, autorise des mesures à l'équilibre thermodynamique. Au cours de ces titrages, la précision sur le volume injecté est de 0,3%.

L'addition continue de titrant (NaOH, HCl ou HClO₄), à vitesse très lente pour être, à chaque instant, très proche de l'équilibre, offre la possibilité d'enregistrer une courbe donnant directement l'allure générale du phénomène; mais l'incertitude affectant les valeurs du potentiel est plus grande que dans le cas d'un titrage point par point.

Toutes les solutions aqueuses contiennent le sel de fond (NaClO₄ ou NaCl) à une concentration très élevée par rapport à celle des réactifs (plus particulièrement vis-à-vis de celle du ligand) et telle que la force anionique reste constante au cours d'une expérience $[\text{ClO}_4^-] = 1 \text{ M}$ ou $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ ($I = 1 \text{ M (Na)ClO}_4$ ou $I = 1 \text{ M (Na)Cl}$). A partir des travaux de Biedermann et Sillen [1], Bottari [2] admet que, dans ces conditions, les coefficients d'activité des réactifs sont constants ce qui permet d'assimiler les concentrations aux activités dans les calculs.

Cependant, les chercheurs travaillant à forte concentration du sel de fond ($I > 0,5 \text{ M}$) sont peu nombreux. Citons Biedermann et Sillen [1] avec $I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4$, Boitard et Carpeni [3] avec $I = 1 \text{ M Na(ClO}_4)$, Bottari [2,4] avec $I = 1 \text{ M (Na)Cl}$ ou $(\text{Na)ClO}_4$ et Vasil'ev et al. [5,6] avec $I = 1 \text{ M NaCl}$ pour d'autres acides aminés que la phénylalanine, Perrin [7] avec $I = 1 \text{ M NaClO}_4$ et Williams et Yeo [8] avec $I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4$ pour la phénylalanine. Williams affirme [9] que "les constantes déterminées dans le milieu 3 M (Na)ClO_4 présentent probablement les mêmes tendances à la stabilité que celles du milieu isotonique sanguin $0,15 \text{ M NaCl}$, mais leurs valeurs individuelles peuvent ne pas être les mêmes".

La dissociation du ligand et la formation des complexes sont étudiées à différentes concentrations initiales de l'acide aminé: de $0,15 \text{ M}$ (saturation) à

0,001 M. De plus, dans le cas des complexes, divers rapports ligand/métal sont utilisés: de 8 à 0,5.

La concentration du titrant NaOH est mesurée par neutralisation d'une solution d'acide oxalique.

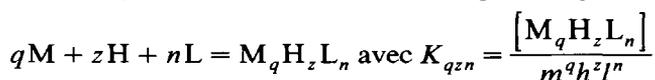
L'appareillage est étalonné par titrage d'une solution d'acide perchlorique ou chlorhydrique. Il s'agit de neutraliser un acide fort par la soude en procédant d'une manière identique à celle des expériences proprement dites: même programme, titrages continus ou discontinus, mêmes concentrations initiales, etc. Les potentiels mesurés correspondant à des ph connus de la solution, il est alors possible de tracer la courbe d'étalonnage de l'appareil $ph = f(E)$

Cette dernière permet en outre d'obtenir le produit ionique pk_e du solvant (solution aqueuse de $NaClO_4$ ou $NaCl$), paramètre nécessaire au calcul de la concentration des ions hydroxyle suivant la relation

$$pk_e = ph + poh$$

Analyse des résultats

Les espèces se forment suivant l'équation générale



Constantes de protonation ou de dissociation du ligand

Dans ce cas, $q = 0$.

La détermination des constantes de protonation se fait à partir des équations de conservation des masses (I) et des charges (II)

$$L = \sum_{r=1}^r \sum_{z=0}^z r l_{rz} \quad (I)$$

$$Lx + h - oh = \sum_{r=1}^r \sum_{z=0}^z z l_{rz} \quad (II)$$

En exprimant le taux de neutralisation expérimental x en fonction des constantes de formation des diverses espèces en solution, il est possible de calculer ces paramètres par approximations successives.

Constantes de formation des complexes

L'étude des formes complexées se fait à partir des courbes

$$pl_{rz} = f(Y_{\text{exp}})$$

En considérant le ligand monomère ($r = 1$) sous sa forme complexante préférentielle ($z = 2$), nous pouvons écrire: la concentration

$$l_{12} = \frac{L(2-x) - h + oh}{K_{011}h + 2K_{021}K_{011}h^2}$$

le taux de complexation moyen expérimental

$$Y_{\text{exp}} = \frac{L - l}{M}$$

qui s'expriment en fonction des constantes de dissociation de l'acide aminé.

Les équations de conservation des masses (III) et des charges (IV) relatives aux ions métalliques

$$M = m + \sum_1^q \sum_0^z \sum_1^n q M_q H_z L_n \quad (\text{III})$$

$$MY_{\text{calc}} = \sum_1^q \sum_0^z \sum_1^n n M_q H_z L_n \quad (\text{IV})$$

conduisent à l'expression du taux de complexation moyen calculé, Y_{calc} , en fonction des constantes de formation K_{qzn} des complexes et des concentrations m et l_{12} des ions libres.

La comparaison entre Y_{calc} et Y_{exp} permet de déterminer le nombre de complexes et la constante de formation de chacun d'eux.

Les calculs sont effectués à l'aide d'un calculateur CII Iris 80.

RESULTATS ET DISCUSSION

Produit ionique des solvants

Les valeurs du produit ionique des solvants employés sont rapportées dans le Tableau 2 et comparées aux données de la littérature.

Dissociation (ou protonation) du ligand

Le faisceau de courbes de titrage de la phénylalanine par la soude $ph = f(x)$ (Fig. 2) ne présentant ni point ni zone isohydrique tels que les

TABLEAU 2

Produit ionique du solvant (solution aqueuse de NaClO_4 ou NaCl)

Référence	Solvant	pK_e
10	NaClO_4 1 M	13,80
11	$\text{Na}(\text{ClO}_4)$ 1 M	13,71
Ce travail	$(\text{Na})\text{ClO}_4$ 1 M	13,76
10	NaClO_4 3 M	14,20
9	$(\text{Na})\text{ClO}_4$ 3 M	14,22
10	NaCl 1 M	13,75
Ce travail	$(\text{Na})\text{Cl}$ 1 M	13,52
10	NaCl 3 M	14,08

définissent Carpeni et al. [12,13], la phénylalanine n'existe pas sous forme associée, quelle que soit la concentration initiale du ligand, en milieu perchlorique comme en milieu chlorure. Le titrage d'une solution d'ion phénylalanate par un acide fort (HClO_4 ou HCl) donne un faisceau de courbes analogue au précédent. Les constantes de dissociation mesurées sont donc celles de l'acide aminé monomère. Leurs valeurs, rassemblées dans le Tableau 3, présentent une différence significative, compte tenu de la fourchette d'erreur que nous avons calculée, pour la même force anionique (1 M), suivant que le sel de fond est le perchlorate ou le chlorure de sodium.

La comparaison avec les données de la littérature (Tableau 3) s'avère difficile à cause de la variété des milieux choisis (un seul résultat avec NaCl); mais en tenant compte des variations de la force ionique d'un travail à un autre [8,24,26], nos résultats sont en bon accord avec la plupart des valeurs déjà citées.

Formation des complexes

Système cuivre(II)-phénylalanine

Les données recueillies à partir des courbes de titrage (Fig. 3) conduisent au taux de complexation moyen expérimental (Y_{exp}) et à la concentration du ligand libre l_{12} (forme anionique monomère).

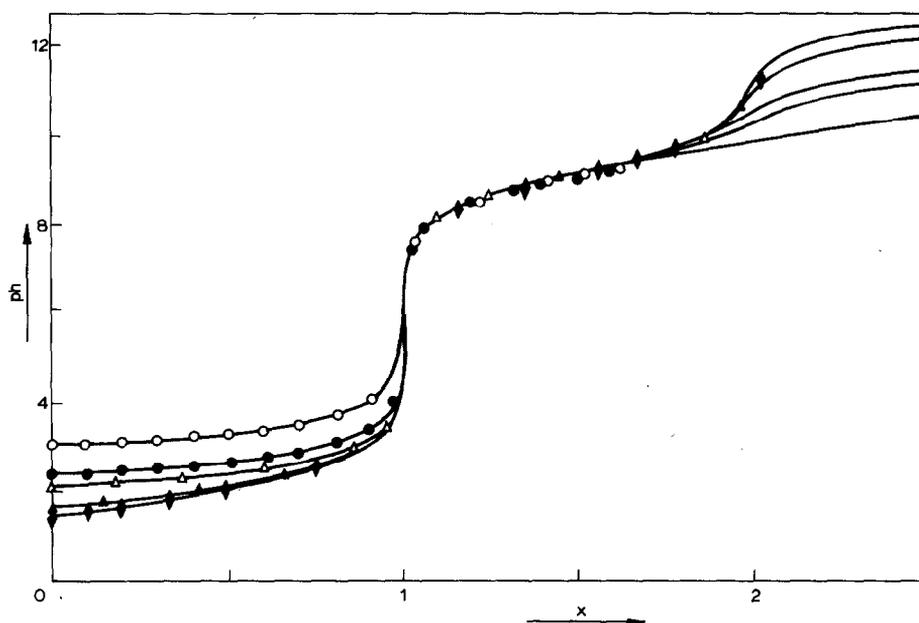


Fig. 2. Titrage potentiométrique de la phénylalanine par la soude à 25°C , $I = 1\text{ M}$ (Na)Cl et divers L_0 (0,001 M (\circ); 0,005 M (\bullet); 0,01 M (Δ); 0,05 M (\blacktriangle); 0,1 M (\blacklozenge)). Les courbes correspondent aux titrages continus; les points sont relatifs aux titrages discontinus.

TABLEAU 3

Constantes de protonation de la phénylalanine

Référence	Milieu	Force ionique (mol l ⁻¹)	Température (°C)	Constante
14	NaCl	0,1	25	log K ₀₂₁ = 2,16 log K ₀₁₁ = 9,15
15		0,01	25	log K ₀₂₁ = 2,04 log K ₀₁₁ = 9,31
16	KH ₂ PO ₄	0,06	25	log K ₀₁₁ = 9,13
17		0,01	20	log K ₀₁₁ = 9,33
7	NaClO ₄	1	20	log K ₀₂₁ = 2,21 log K ₀₁₁ = 9,18
18	KCl	0	20	log K ₀₂₁ = 2,20 log K ₀₁₁ = 9,38
19	KCl	0	25	log K ₀₂₁ = 2,20 log K ₀₁₁ = 9,31
20	NaNO ₃	0,37	20	log K ₀₂₁ = 2,41 log K ₀₁₁ = 9,35
21	KNO ₃	0,16	25	log K ₀₁₁ = 9,02
22	KCl	0,05	25	log K ₀₂₁ = 2,09 log K ₀₁₁ = 9,08
23	KCl	0,05	25	log K ₀₂₁ = 2,20 log K ₀₁₁ = 9,11
24	NaClO ₄	[ClO ₄ ⁻] = 3	25	log K ₀₂₁ = 2,754 ± 0,011 log K ₀₁₁ = 9,610 ± 0,002
25	KCl	0,1	25	log K ₀₁₁ = 9,22 ± 0,03
Ce travail (N = 62)	NaClO ₄	[ClO ₄ ⁻] = 1	25	log K ₀₂₁ = 2,35 ± 0,02 log K ₀₁₁ = 9,26 ± 0,01
Ce travail (N = 176)	NaCl	[Cl ⁻] = 1	25	log K ₀₂₁ = 2,18 ± 0,02 log K ₀₁₁ = 9,09 ± 0,01

Les courbes $pI_{12} = f(Y_{\text{exp}})$ étant confondues (Fig. 4), les complexes formés sont donc mononucléaires [13] de type ML^+ , ML_2 , etc.

Au cours de la neutralisation, la teinte bleue de la solution passe par divers tons de plus en plus foncés. Puis, brusquement, elle devient opalescente, phénomène qui précède la précipitation d'un composé bleu pâle. Ces observations montrent que plusieurs espèces se forment dans la solution au cours du titrage. Celle qui précipite est le complexe ML_2 , $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$, déjà cité dans la littérature [22,27-29]; nous l'avons caractérisé par diffraction X et thermogravimétrie.

La précipitation est abondante dans les solutions où la concentration initiale de la phénylalanine est relativement élevée; elle perturbe alors les mesures potentiométriques. Le précipité n'étant plus gênant pour l'électrode de verre quand $L_0 < 0,005$ M, nous travaillons dans cette gamme de concentration.

Milieu perchlorate de sodium En milieu perchlorate de sodium, l'évolution du

système conduit à quatre formes complexées: deux chargées MHL^{2+} et ML^+ , deux neutres ML_2 et $MOHL$, qui coexistent à des concentrations non négligeables (Fig. 5) quel que soit le rapport ligand/métal.

Le processus proposé est donc plus compliqué que les modèles présentés dans la littérature. La plupart des auteurs citent uniquement les espèces ML^+ et ML_2 ; Churchod [30] mentionne l'ion CuR^{2+} (équivalent de MHL^{2+}) et Williams et Yeo [8] citent le dimère de $MOHL$, $M_2L_2(OH)_2$, ces complexes étant présents à très faible concentration dans les solutions.

Milieu chlorure de sodium En milieu chlorure de sodium (non cité dans la littérature), la filiation est décrite avec deux complexes ML^+ et ML_2 (Fig. 6); la forme protonée MHL^{2+} , quand elle est retenue, n'améliore pas le tracé de la courbe $pI_{12} = f(Y_{calc})$.

Les constantes de formation de ML^+ et ML_2 obtenues ici (en milieu perchlorate ou chlorure de sodium) sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (Tableau 4). Les différences entre toutes ces valeurs proviennent pour une grande part du milieu réactionnel choisi. La plupart d'entre elles sont en accord quand on tient compte des variations de force ionique d'une étude à une autre. Un exemple est donné à la Fig. 7 où $\log K_{102}$ est représenté en fonction de \sqrt{I} ; nos valeurs se placent sur le graphe en trait continu publié par Williams et Yeo [8] qui correspond à une courbe lissée de type Debye-Hückel [8,24].

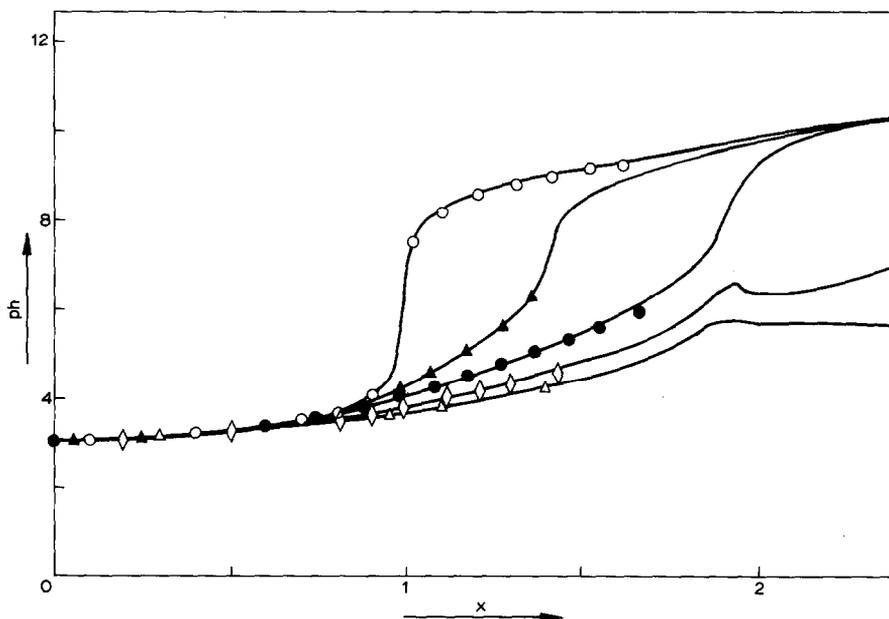


Fig. 3. Titration potentiométrique du système $Cu(II)$ -phe par la soude à $25^\circ C$, $I = 1 M$ (Na)Cl, $L_0 = 0,001 M$ et divers L/M (∞ (\circ); 4 (\blacktriangle); 2 (\bullet); 1 (\diamond); 0,5 (\triangle)). Les courbes correspondent aux titrages continus; les points sont relatifs aux titrages discontinus.

Système cobalt(II)-phénylalanine

L'étude de ce système est réalisée en milieu chlorure de sodium uniquement.

Les espèces (toutes mononucléaires) et leur constante de formation sont répertoriées dans le Tableau 5.

La filiation est décrite avec deux complexes, ML^+ et ML_2 , qui coexistent à des concentrations non négligeables (Fig. 6). La littérature cite les deux formes ML^+ et ML_2 avec, pour les constantes de formation, des valeurs en accord avec les nôtres (Tableau 5) en tenant compte de la variation de I .

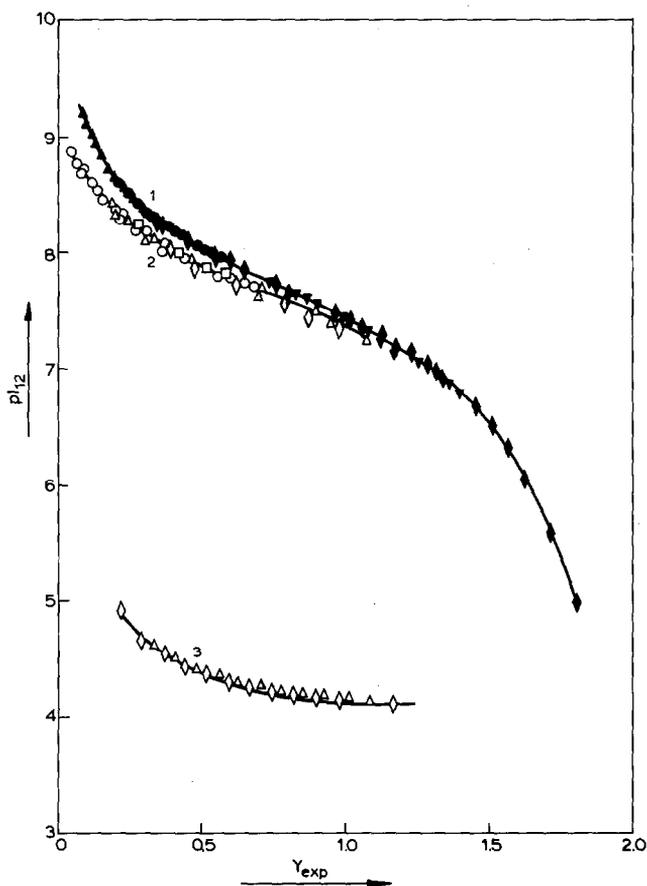


Fig. 4. Représentation de $pI_{12} = f(Y_{exp})$ pour les systèmes Cu(II)-phe (Graphe 1, $I = 1$ M $(Na)ClO_4$; graphe 2, $I = 1$ M $(Na)Cl$) et Co(II)-phe (Graphe 3, $I = 1$ M $(Na)Cl$) à $25^\circ C$. Les points correspondent aux valeurs expérimentales (Graphe 1: $L_0 = 0,001$ M avec $L/M = 0,5$ (\blacktriangle); $L/M = 1$ (\bullet); $L/M = 2$ (\blacklozenge) et $L_0 = 0,005$ M avec $L/M = 2$ (\blacktriangledown). Graphes 2 et 3: $L_0 = 0,001$ M avec $L/M = 1$ (\circ) et $L/M = 2$ (\diamond); $L_0 = 0,005$ M avec $L/M = 2$ (\triangle); $L_0 = 0,025$ M avec $L/M = 2$ (\square). Les courbes en trait continu sont lissées à l'aide d'un calculateur CBM 3032. Pour le système Cu(II)-phe, les courbes obtenues en milieu $NaClO_4$ et en milieu $NaCl$ sont distinctes, ce qui implique des valeurs de K_{qzn} légèrement différentes (Tableau 4).

Une observation tend à confirmer la formation de plusieurs espèces en solution. En effet, au cours du titrage, la teinte rose de la solution passe par divers tons de plus en plus foncés. La précipitation d'un composé rose pâle intervenant ensuite, il est impératif de travailler avec des réactifs (ligand surtout) très dilués ($L_0 < 0,005 \text{ M}$) afin que le précipité ne perturbe pas les mesures.

Le composé solide obtenu est le complexe ML_2 hydraté $Co(C_9H_{10}NO_2)_2 \cdot y H_2O$. Par thermogravimétrie, nous montrons que l'eau est faiblement liée (elle est totalement éliminée à 120°C). La valeur de y dépend alors du traitement subi antérieurement par l'échantillon; le nôtre, préalablement séché à 60°C , contient 2,5 molécules d'eau. Des auteurs [8,22] décrivant la

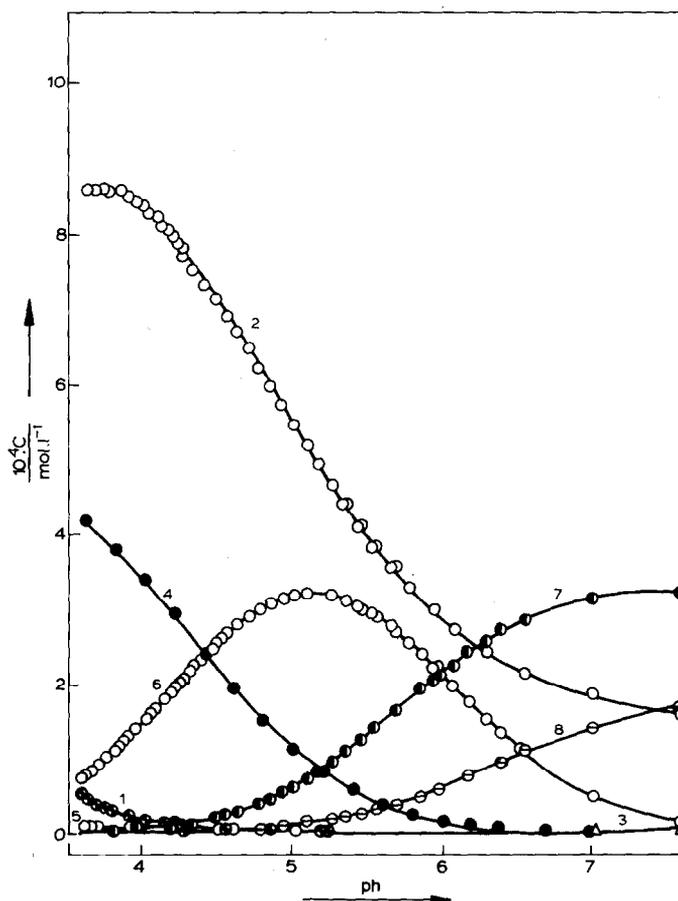


Fig. 5. Evolution du système Cu(II)-phe en solution. La concentration c des différentes espèces est représentée en fonction du ph à 25°C , $I=1 \text{ M}$ (NaClO_4), $L_0 = 0,001 \text{ M}$ et $L/M=2$ (courbe 1, H_2L^+ ; courbe 2, HL^\pm ; courbe 3, L^- ; courbe 4, M^{2+} ; courbe 5, MHL^{2+} ; courbe 6, ML^+ ; courbe 7, ML_2 ; courbe 8, $MOHL$).

TABLEAU 4

Constantes de formation des complexes pour le système Cu(II)-phe

Référence	Milieu	Force ionique (mol l ⁻¹)	Température (°C)	Constante
15		0,01	20	log $K_{102} = 14,9$
16	KH ₂ PO ₄	0,06	25	log $K_{102} = 14,66$ log $K_{101} = 7,74$
		0,027	19,5	log $K_{1,2} = 6,90$ log $K_{102} = 14,64$ log $K_{101} = 7,87$
30		0	19,5	log $K_{1,2} = 6,90$ log $K_{102} = 14,77$ log $K_{101} = 8,37$
18	KCl	0	20	log $K_{1,2} = 7,08$ log $K_{102} = 15,45$
31		0,01	25	log $K_{101} = 7,38$ log $K_{1,2} = 6,86$ log $K_{102} = 14,24 \pm 0,02$
19	KCl	0	25	log $K_{101} = 8,25$ log $K_{1,2} = 7,13$ log $K_{102} = 15,38$
20		NaNO ₃	0,37	20
21	KNO ₃	0,16	25	log $K_{101} = 7,51$ log $K_{1,2} = 6,74$ log $K_{102} = 14,25$
		0,05	25	log $K_{101} = 7,82$ log $K_{1,2} = 6,84$ log $K_{102} = 14,66$
22	KCl	0	25	log $K_{101} = 8,18$ log $K_{1,2} = 7,00$ log $K_{102} = 15,18$
23		KCl	0,05	25
8	NaClO ₄		[ClO ₄ ⁻] = 3	25
Ce travail (N = 209)		[ClO ₄ ⁻] = 1	25	log $K_{101} = 7,99 \pm 0,02$ log $K_{1,2} = 6,86 \pm 0,02$ log $K_{102} = 14,85 \pm 0,02$ log $K_{1-11} = 15,24 \pm 0,02$ log $K_{101} = 7,70 \pm 0,05$
Ce travail (N = 103)	NaCl	[Cl ⁻] = 1	25	log $K_{1,2} = 7,10 \pm 0,05$ log $K_{102} = 14,80 \pm 0,05$

TABLEAU 5

Constantes de formation des complexes pour le système Co(II)-phe

Référence	Milieu	Force ionique (mol l ⁻¹)	Température (°C)	Constante
15		0,01	20	log $K_{102} = 7,9$
31		0,01	25	log $K_{101} = 4,00$ log $K_{1,2} = 4,08$ log $K_{102} = 8,08 \pm 0,02$ log $K_{101} = 4,03$
22	KCl	0,05	25	log $K_{1,2} = 3,44$ log $K_{102} = 7,47$ log $K_{101} = 4,05$
23	KCl	0,05	25	log $K_{1,2} = 3,51$ log $K_{102} = 7,56$ log $K_{101} = 4,449 \pm 0,014$
8	NaClO ₄	[ClO ₄ ⁻] = 3	25	log $K_{1,2} = 3,990 \pm 0,037$ log $K_{102} = 8,439 \pm 0,037$ log $K_{101} = 3,97 \pm 0,16$
Ce travail (N = 30)	NaCl	[Cl ⁻] = 1	25	log $K_{1,2} = 4,21 \pm 0,16$ log $K_{102} = 8,18 \pm 0,05$

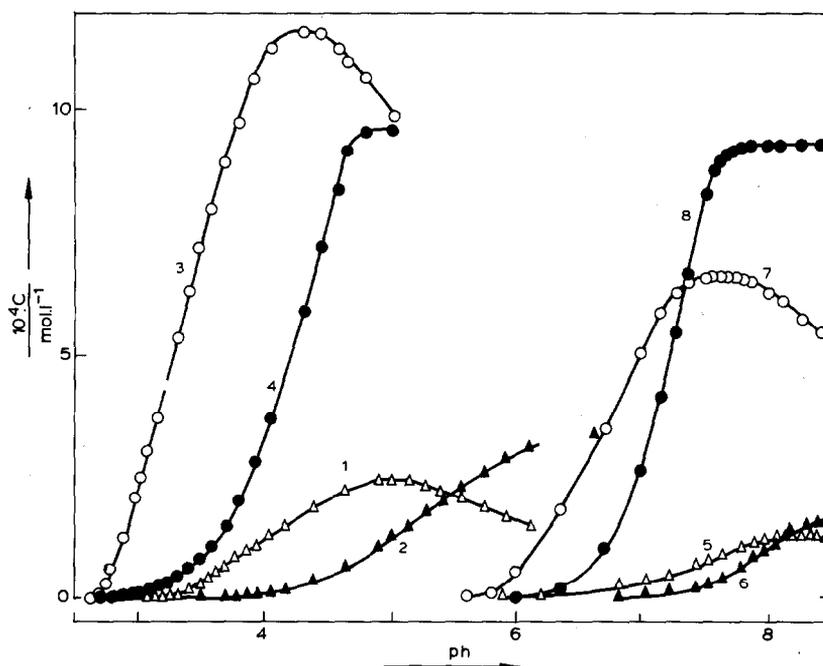


Fig. 6. Evolution des systèmes Cu(II)-phe (courbes 1 à 4) et Co(II)-phe (courbes 5 à 8). La concentration c des différents complexes est représentée en fonction du pH à 25 °C, $I = 1$ M (Na)Cl, $L/M = 2$ et divers L_0 (0,001 M: ML^+ (Δ), ML_2 (\blacktriangle); 0,005 M: ML^+ (\circ), ML_2 (\bullet)).

précipitation de ML_2 , seuls Williams et Yeo [8] parlent d'une forme hydratée avec 2 H_2O .

Conclusion

Malgré quelques points communs ayant trait à l'évolution des solutions au cours du titrage, le cuivre(II) et le cobalt(II) ont des comportements différents dans leur complexation avec la phénylalanine. Ainsi les courbes de titrage $ph = f(x)$ n'ont pas la même allure, ce qui conduit à :

- (1) des graphes $pl_{12} = f(Y_{exp})$ dissemblables (Fig. 4);
- (2) des différences notables dans la répartition des espèces;
- (3) des écarts importants dans les valeurs respectives des constantes de formation K_{101} et K_{102} (Tableaux 4 et 5).

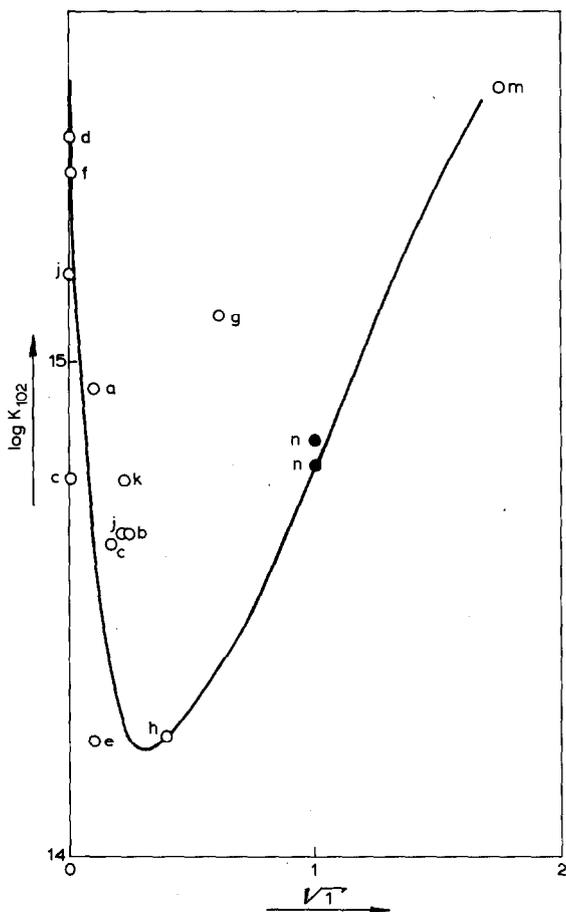


Fig. 7. Représentation de $\log K_{102} = f(\sqrt{I})$ pour le système Cu(II)-phe. Les lettres correspondent aux références suivantes: a, 15; b, 16; c, 30; d, 18; e, 31; f, 19; g, 20; h, 21; j, 22; k, 23; m, 8; n, ce travail. La courbe provient du travail de Williams et Yeo [8].

Cette dernière comparaison montre une plus grande stabilité des complexes cuivriques. Ce résultat est en accord avec les conclusions de la littérature; Gergely et al. [22] puis Williams et Yeo [8] expliquent la nature de ce phénomène: l'effet Jahn-Teller est le facteur principal qui détermine cette stabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Biedermann et L.G. Sillen, *Arkiv Kemi*, 5 (1953) 425.
- 2 E. Bottari, *Ann. Chim. (Rome)*, 66 (1976) 139.
- 3 E. Boitard et G. Carpeni, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 71 (1974) 303.
- 4 E. Bottari, *Ann. Chim. (Rome)*, 67 (1977) 513.
- 5 V.P. Vasil'ev, G.A. Zaitseva et N.V. Provorova, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 2608.
- 6 V.P. Vasil'ev, G.A. Zaitseva et N.B. Babikova, *Zh. Obshch. Khim.*, 51 (1981) 2081.
- 7 D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3125.
- 8 D.R. Williams et P.A. Yeo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1988.
- 9 D.R. Williams, *The Metals of Life*, Van Nostrand Reinhold, London, 1971, 172 pp.
- 10 M. Lucas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 665.
- 11 E. Boitard, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1974, 155 pp.
- 12 G. Carpeni, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 66 (1969) 327.
- 13 G. Carpeni, E. Boitard, R. Pilard et S. Poize, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 70 (1973) 850.
- 14 J.C. Nevezzel, W.E. Suelberg et C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3024.
- 15 A. Albert, *Biochem. J.*, 47 (1950) 531.
- 16 N.C. Li et E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4184.
- 17 D.J. Perkins, *Biochem. J.*, 55 (1953) 649.
- 18 R.M. Izatt, J.W. Wrathall et K.P. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1914.
- 19 K.P. Anderson, W.O. Greenhalgh et R.M. Izatt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2106.
- 20 V. Simeon et O.A. Weber, *Croat. Chem. Acta*, 38 (1966) 161.
- 21 J.L. Meyer et J.E. Bauman, *J. Chem. Eng. Data*, 15 (1970) 404.
- 22 A. Gergely, I. Nagypal et B. Kiraly, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 68 (1971) 285.
- 23 A. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal et R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 435.
- 24 R.D. Graham, D.R. Williams et P.A. Yeo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972) 1876.
- 25 G. Reinhard, R. Dreyer et R. Munze, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 254 (1973) 226.
- 26 R.M. Izatt, C.G. Haas, B.P. Block et W.C. Fernelius, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 1133.
- 27 S.H. Laurie, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 2609.
- 28 A.W. Herlinger, S.L. Wenhold et T.V. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6474.
- 29 D. Van der Helm, M.B. Lawson et E.L. Enwall, *Acta Crystallogr., Sect B*, 27 (1971) 2411.
- 30 J. Curchod, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 53 (1956) 256.
- 31 A.Y. Sychev et P.K. Migal, *Biokhimiya*, 27 (1962) 25.