

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET STRUCTURALE
DES COMPLEXES METALLIQUES DE LA
L- β -PHENYLALANINE

PREPARATION ET ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE
L- β -PHENYLALANINATES D'IONS DIVALENTS (Zn, Pb, Hg, Fe et Mn)

T. M'HIRI*, A. DEMARET** et G. LAPLUYE**

* FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES B.P. W SFAX

** LABORATOIRE DE CHIMIE-PHYSIQUE, UNIVERSITE PARIS 7,
tours 54, 2 place Jussieu F75251 Paris Cedex 05 FRANCE

RESUME :

Au cours de ce travail, nous avons étudié de nouveaux complexes à l'état solide de la L- β -phenylalanine (L- β -PHE)₂ avec des métaux de transition M : divalents de formule générale : (L- β -PHE)₂ M.nH₂O. Nous décrivons ici le mode de préparation de ces nouveaux complexes et nous donnons les résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques.

L'étude radiocristallographique a été réalisée sur diagramme de poudre.

L'influence de la tension de vapeur d'eau ambiante sur le taux d'hydratation a été examinée.

Des mesures pH-métriques et spectrophotométriques ont été entreprises en vue de connaître le processus de précipitation et de choisir ainsi les meilleures conditions de préparation des composés à l'état solide.

I. INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire (1) ; nous avons étudié les complexes à l'état solide de la L- β -phenylalanine avec les ions Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺. Les substances isolées appartiennent à deux catégories :

- les composés anhydres (M : Cu²⁺ et Cd²⁺)
- les composés bihydratés (M : Co²⁺ et Ni²⁺)

Dans ce travail, nous avons envisagé d'autres ions bivalents à partir desquels la préparation de complexes est plus délicate :

- soit en raison de la précipitation d'hydroxydes simultanément à celle du phenylalaninate (Zn²⁺, Pb²⁺ et Hg²⁺)
- soit en raison de l'instabilité de l'ion bivalent (Fe²⁺, Mn²⁺).

L'ion Sn²⁺ a également été étudié mais la formation à très bas pH de l'hydroxyde Sn(OH)₂ semble empêcher toute précipitation du phenylalaninate.

* (à qui la correspondance doit être adressée).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

ANALYSES :

Détermination de la formule des composés

Les composés ont été conditionnés dans un dessiccateur à humidité constante (Taux de 32% de la pression de vapeur saturante).

Les éléments C, H et N ont été déterminés par microdosage selon les méthodes classiques.

Les constituants métalliques sont déterminés par calcination, exception faite pour Hg^{2+} .

Le mercure se sublimant au cours de la montée en température de l'analyse thermogravimétrique, nous avons titré cet élément à l'aide d'une méthode volumétrique au thiocyanate (3).

Courbes thermogravimétriques

Ces courbes ont été obtenues à l'aide d'une thermo-balance ADAMEL type A ; les prises d'essai, de l'ordre de 200 mg, sont soumises à une montée linéaire de température à la vitesse de 150°C/heure (Figures 1 et 2).

Analyse aux rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X (étalon interne : Silicium) ont été enregistrés à l'aide d'un générateur PHILIPS PW 1011 avec goniomètre sur lequel est monté un tube à anticathode de cuivre.

Les programmes de calcul utilisés sont :

- programme d'indexation automatique de TAUPIN (4),
- programme mis au point par REMY (5) qui permet, à partir des paramètres, d'établir la liste des distances réticulaires dans l'ordre des valeurs décroissantes.
- programme d'affinement des paramètres basé sur la méthode des moindres carrés (7).

La densité des composés a été mesurée par pycnométrie, le liquide employé étant le Xylène ($\theta = 25^\circ C$)

PREPARATIONS :

Les substances de départ sont :

- L (-) phenylalanine MERCK pour usages biochimiques
- $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$; $Pb(NO_3)_2$; $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ MERCK pour analyse.
- $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$; $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$ (sel de Mohr) RP NORMAPUR PROLABO.
- $Hg(NO_3)_2$ pur en plaques PROLABO.

1°) Etudes potentiométrique et spectrophotométrique

Comme dans le cas des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} (1, 2), des études préalables utilisant la potentiométrie et la spectrophotométrie ont été entreprises en vue de connaître le processus de précipitation et de choisir ainsi les meilleures conditions de préparation des composés à l'état solide.

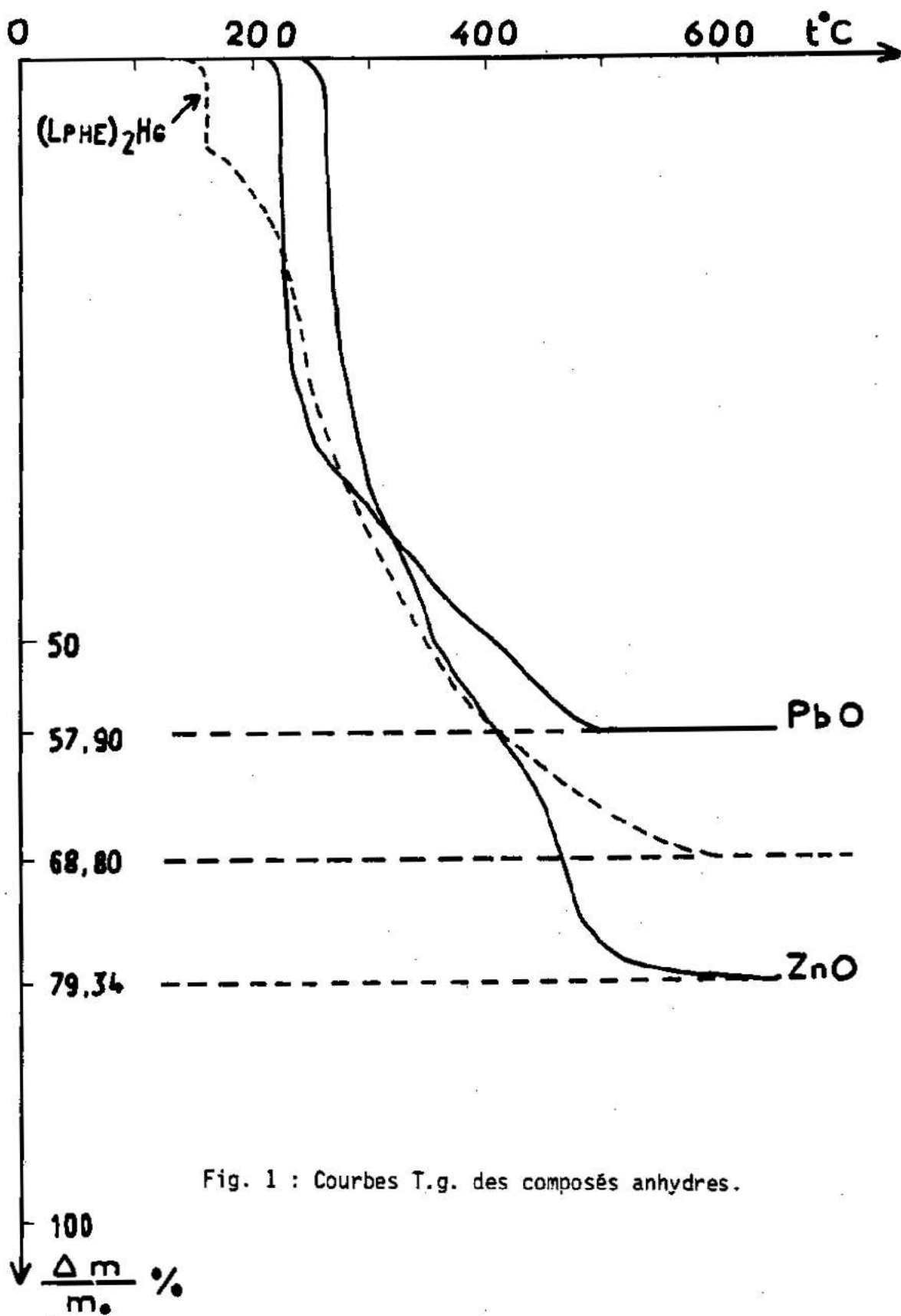


Fig. 1 : Courbes T.g. des composés anhydres.

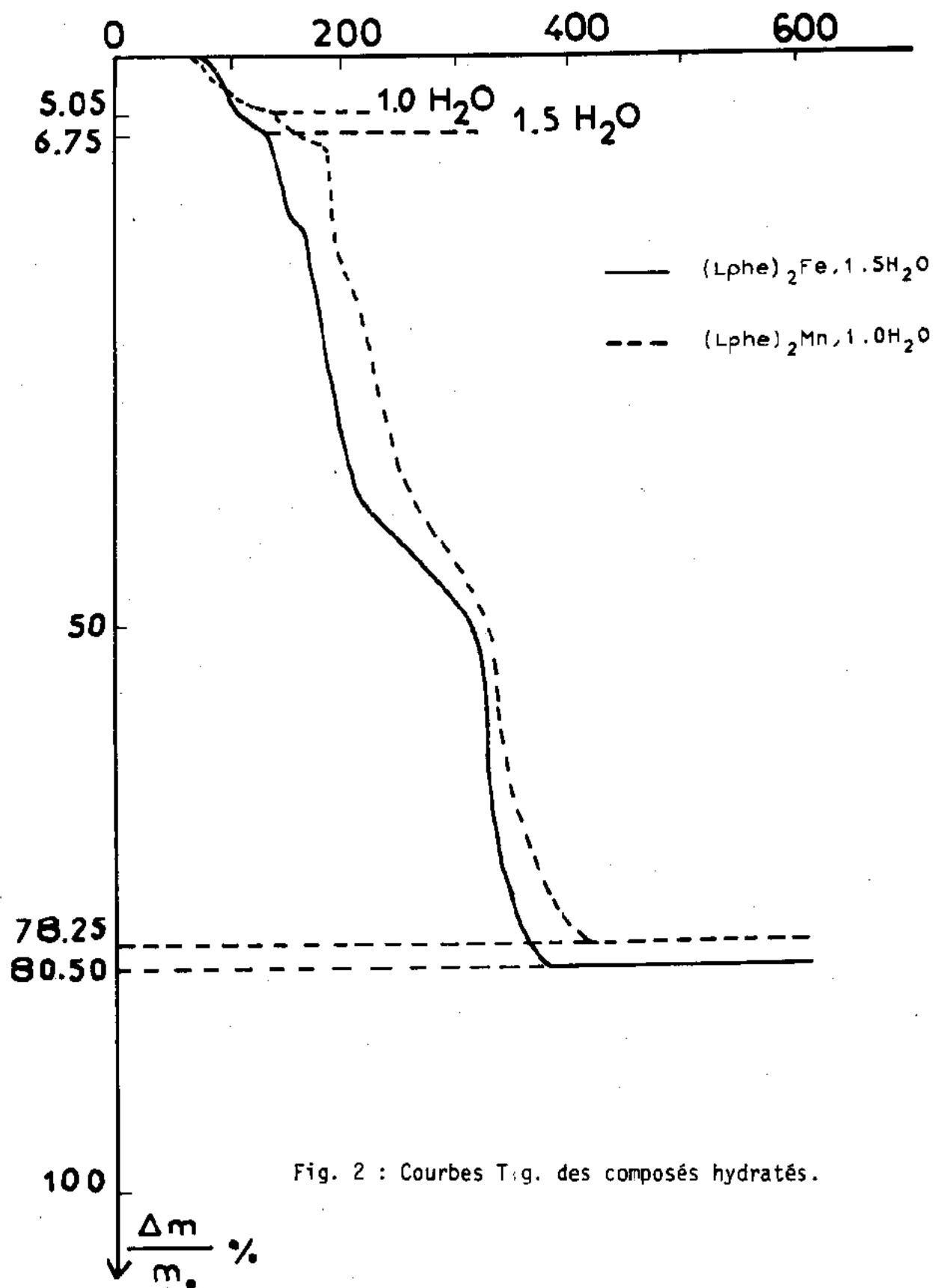


Fig. 2 : Courbes T.g. des composés hydratés.

Les courbes $\text{pH} = f([\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+])$ (Fig. 4) et densité optique $= f([\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+])$ (Fig. 3) résument cette étude.

L'ion Hg^{2+} semble être le plus complexable de tous les cations bivalents que nous avons étudiés. En effet, on observe une précipitation de complexes en milieu très acide ($\text{pH} = 1.42$; $[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+] = -1$).

D'autre part, l'étude spectrophotométrique (Fig. 3) montre une importante diminution de la densité optique (mesurée à $\lambda = 259 \text{ nm}$) correspondant à la précipitation dès le rapport $[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+] \approx -1$.

Parmi les quatre autres ions qui complexent la phenylalanine on note une évolution du pouvoir complexant qui diminue selon la séquence : $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, en accord avec la classification d'IRVING-WILLIAMS.

2°) Préparation des complexes à l'état solide

Dans ses grandes lignes, la méthode utilisée est la même que celle exposée précédemment (1), mais en plus de la coprecipitation d'hydroxyde, nous avons dû résoudre des problèmes liés à l'instabilité de certains cations.

Le rapport $[\text{L-}\beta\text{-PHE}] / [\text{M}^{2+}]$ ayant toujours été maintenu égal à 2, sauf pour les systèmes L-PHE-Hg, nous ne précisons que la concentration en phenylalanine.

a) L- β -PHE - Pb^{2+}

$$[\text{L-}\beta\text{-PHE}] = 0.066 \text{ M}$$

Un taux de neutralisation de 65% permet d'obtenir le composé quasi pur.

b) L- β -PHE - Zn^{2+}

$$[\text{L-}\beta\text{-PHE}] = 0.020 \text{ M}$$

La précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nous a contraint à travailler en milieu plus dilué ; par contre nous avons pu augmenter le rendement avec un taux de neutralisation de 100% ($[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+] = 2.0$).

c) L- β -PHE - Hg^{2+}

Si lors des études préliminaires, il s'est avéré qu'un précipité de phenylalanine apparaît dès $\text{pH} = 1.42$; l'analyse a montré que $\text{Hg}(\text{OH})_2$ précipite aussi dès ce pH .

Afin de favoriser la formation de phenylalaninate en concurrence avec celle de l'hydroxyde, nous avons adopté, pour un rapport $[\text{L-}\beta\text{-PHE}] / [\text{Hg}]$ égal à 6 une augmentation en $[\text{L-}\beta\text{-PHE}]$ égale à 0,086 M

La phenylalanine n'est ni acidifiée, ni neutralisée. Il faut remarquer que la précipitation n'est pas instantanée ; elle commence au bout d'un quart d'heure et se déroule pendant au moins deux heures.

d) L- β -PHE - Fe^{2+}

$$[\text{L-}\beta\text{-PHE}] = 0.080 \text{ M}$$

L'instabilité de l'ion Fe^{2+} en solution aqueuse a imposé les trois données suivantes :

— toute la préparation est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'azote avec des solutions désaérées et saturées en azote.

— le composé ferreux peut être soit le sulfate ferreux soit le sel de Mohr ; il est ajouté à l'état solide à la solution de phenylalanine préalablement neutralisée à 50 %.

($[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{A}^+] = 1,5$) un précipité blanc apparaît très rapidement.

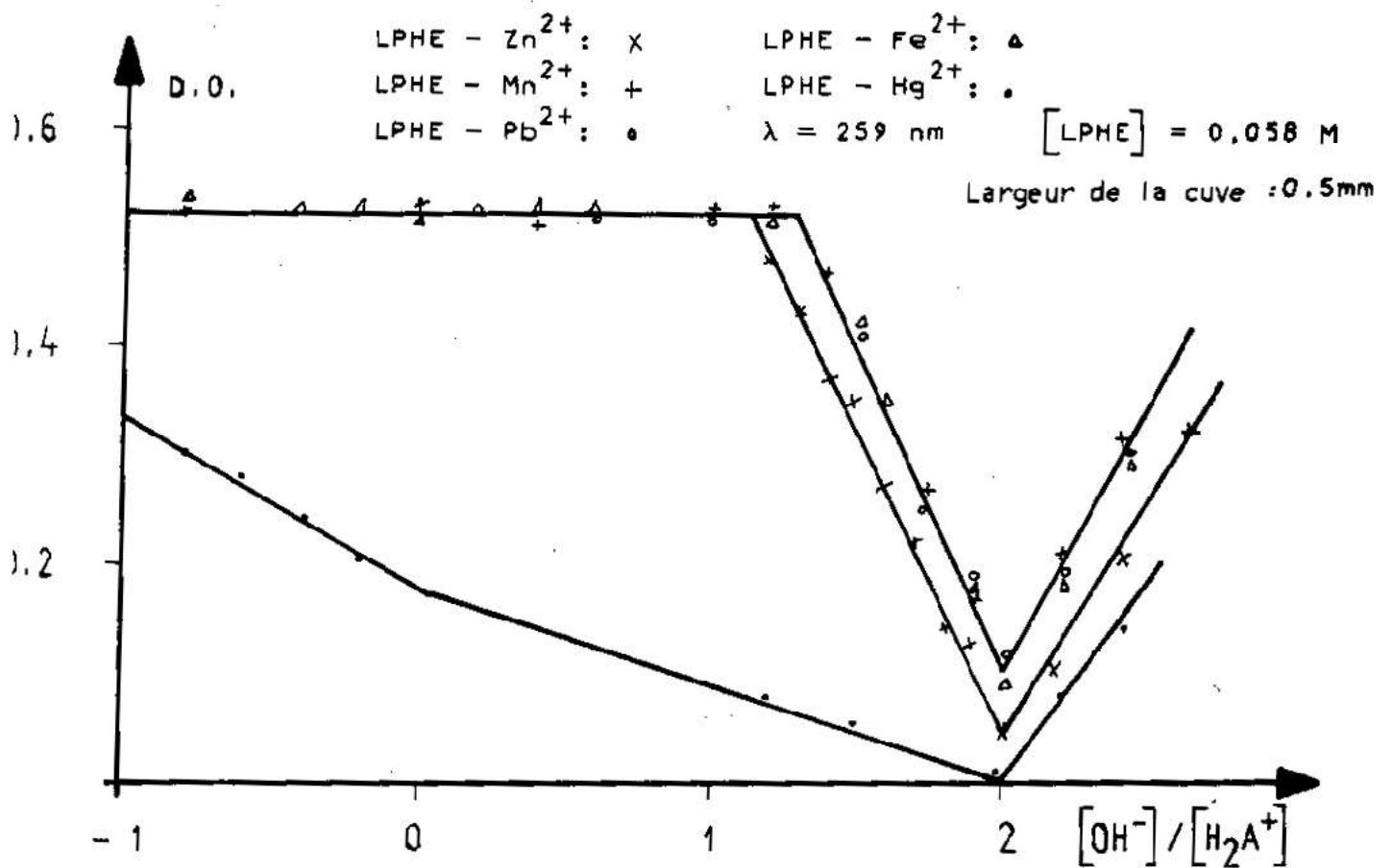
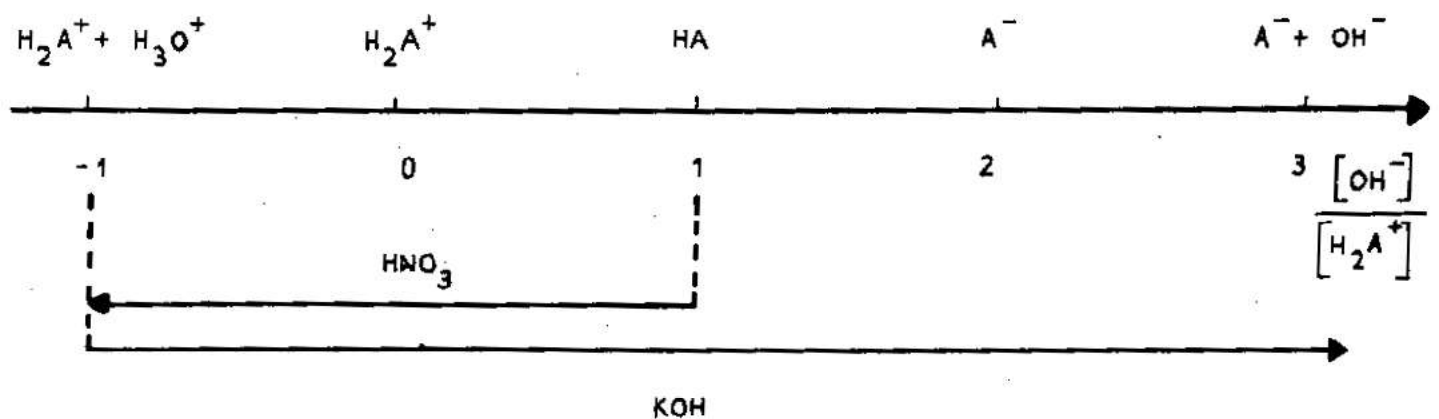
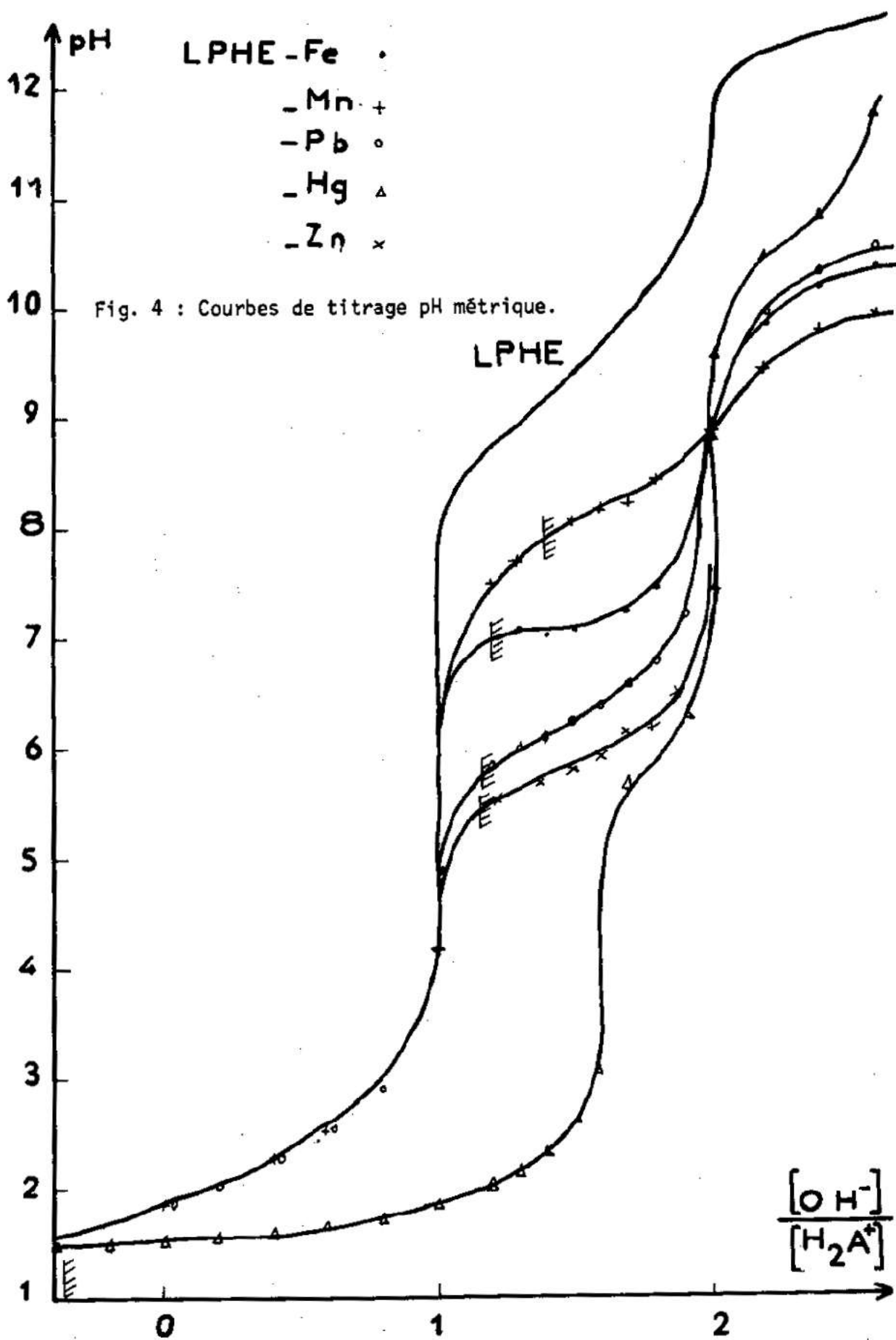


Fig. 3 : Courbes spectrophotométriques.





– la filtration sur büchner et sous azote est faite dans les cinq minutes qui suivent la précipitation. Dès que le produit est essoré, il est rincé à l'alcool éthylique, puis on disperse le précipité dans 100 cm d'alcool éthylique et on filtre à nouveau. Le produit est alors séché dans un dessiccateur sous vide et en présence de silicagel pendant 24 heures. Ensuite, on place le produit dans une enceinte à humidité constante (32 % d'humidité relative) pour préserver l'hydrate.



[L-β-PHE] 0,0588 M

Taux de neutralisation : 50 %

La phase solide apparaît quelques minutes après le mélange des solutions et doit être filtrée très peu de temps (15 mn) après sa formation en raison de l'instabilité du composé formé.

Sans précautions expérimentales, ce dernier a tendance à prendre une teinte marron foncé probablement à la suite d'une modification du degré d'oxydation de l'ion manganèse.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ANALYTIQUES

Les substances solides ainsi isolées ont été soumises à une analyse chimique élémentaire et à une analyse thermogravimétrique.

Les résultats analytiques C, H, N sont réunis dans le tableau I.

Tableau I
RESULTATS ANALYTIQUES

		C%	H%	N%	Met%
(LPHE) ₂ Zn	Calc.	54.90	5.11	7.11	16.60
	Exple-	55.02	5.20	7.14	16.63
(LPHE) ₂ Pb	Calc.	40.30	3.73	5.23	38.70
	Exple-	40.03	3.30	5.47	38.99
(LPHE) ₂ Hg	Calc.	40.86	3.78	5.30	37.95
	Exple-	39.90	3.94	5.45	40.99
(LPHE) ₂ Fe, 1.5H ₂ O	Calc.	52.53	5.59	6.81	13.58
	Exple-	51.68	5.83	6.57	13.64
(LPHE) ₂ Mn, 1.0H ₂ O	Calc.	53.82	5.49	6.98	13.70
	Exple-	52.02	5.89	6.89	13.75

LES COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES

— Composés anhydres (Zn, Pb et Hg) (Fig. 1)

Les courbes thermogravimétriques des composés anhydres $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Pb}$ et $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Zn}$ (Fig. 1) sont similaires à celle du $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cu}$ et $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cd}$.

$(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Pb}$ se décompose entre 200 et 500°C tandis que $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Zn}$ se décompose dans un domaine de température un peu plus élevé (250 – 600°C). Par contre, la décomposition du $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Hg}$ commence dès 150°C, mais un séjour d'un mois dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 n'ayant entraîné aucune perte de poids, il ne s'agit certainement pas d'un composé hydraté ; cette conclusion est confirmée par l'analyse organique (Tableau I).

Notons que l'oxyde mercurique se décomposant vers 500°C, le pourcentage résiduel perd ici signification.

— Les composés hydratés (Fe et Mn) (Fig. 2)

Dans le cas des ions Ni^{2+} et Co^{2+} , la déshydratation est suivie d'un palier qui précède la décomposition proprement dite. Au contraire, pour les ions Fe^{2+} et Mn^{2+} , ce palier est quasi-inexistant et le nombre de molécules d'eau n'a pu être déterminé avec précision que par déshydratation en présence de P_2O_5 . D'autre part, ce nombre n'est plus égal à 2,0 mais à 1,5 et 1,0 pour les cations Fe^{2+} et Mn^{2+} respectivement. Ceci est en désaccord avec les résultats de BEREZINA & COLL. (6) qui concluent d'après les mesures thermogravimétriques que le phenylalaninate de manganèse est bihydraté.

IV. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

NOTION PRELIMINAIRE

L'interprétation du diagramme de poudre est basée sur la présence d'une raie typique correspondant à $d = 16 \text{ \AA}$. Des études faites sur monocristaux ont montré que cette raie correspond au paramètre "a" de la maille monoclinique et c'est approximativement la longueur de la molécule du type MA_2 (10).

Nous avons montré dans un précédent mémoire (1) le rôle régulateur de structure du noyau phenyl qui se conduit comme une charpente pour tous les phenylalaninates. Si nous considérons les paramètres "a", "b" et "c" des phenylalaninates, nous pouvons noter que leur longueur moyenne est approximativement $a = 16$, $b = 5$ et $c = 9 \text{ \AA}$. Nous devons préciser que l'indexation automatique sur ordinateur nous amène régulièrement à ces valeurs ; quelques autres solutions sont mathématiquement possibles mais elles ne sont pas compatibles avec les mesures de densité.

La similitude entre les diagrammes de poudre de $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cu}$ et $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cd}$ (1) montre que ces composés sont isotypes.

Les paramètres de la mailles sont déterminés aisément. Pour les phenylalaninates bihydratés de cobalt et de nickel, nous avons observé de nouveau cette raie typique (1), et nous l'avons trouvé pour les composés étudiés dans ce travail.

En conclusion, nous pensons que dans ce cas particulier les paramètres obtenus à partir de l'indexation du diagramme de poudre sont corrects. Des tentatives de préparation de monocristaux n'ont pas abouti.

1°) (L-β-PHE)₂ Pb

Le diagramme de poudre (Tableau a) est similaire à celui de (L-β-PHE)₂ Cu.

Les trois premières raies correspondent aux indices (1, 0, 0) (2, 0, 0) et (3, 0, 0).

La valeur de la première distance réticulaire (14,6 Å) est relativement petite. Ainsi le paramètre "a" est égal à 15,53 Å seulement. Dans le tableau (2) nous comparons les caractéristiques cristallographiques avec celles du (L-β-PHE)₂ Cd et (L-β-PHE)₂ Cu.

Les paramètres de ces composés ont été légèrement modifiés par rapport aux premières valeurs (1), à la suite de l'utilisation d'un nouveau programme d'affinement (7) des résultats de mesure.

Les variations du rayon ionique influent peu sur les volumes de mailles de ces trois composés anhydres.

Le paramètre "a" décroît quand le rayon ionique "r" croît, ceci est compensé par l'augmentation des autres paramètres.

2°) (L-β-PHE)₂ Zn

Le diagramme de poudre (Tableau a) est différent de ceux des composés antérieurs.

De faibles raies sont observées à 9,16 Å - 7,09 et 6,11 Å.

L'indexation correcte n'a pas été possible dans la maille monoclinique même en doublant le paramètre "b". Notons que l'on pourrait admettre pour Zn un environnement octaédrique déformé (8, 9).

Nous avons essayé une interprétation dans le système triclinique (Tableau 2) avec $\alpha = 99,2^\circ$ et $\gamma = 88,3^\circ$. La distorsion du réseau peut expliquer l'existence de raies de faible intensité pour la plus grande partie des valeurs de "d".

3°) (L-β-PHE)₂ Hg

Le diagramme de poudre de ce composé (Tableau b) présente une raie de faible intensité pour laquelle $d = 11,68 \text{ \AA}$ qui ne permet pas l'indexation suivant le modèle cristallographique habituel. Cette raie est présente, que l'on utilise du nitrate mercurique PROLABO ou MERCK et de plus ne peut être attribuée à l'hydroxyde mercurique ; il ne s'agit donc pas d'un effet dû à une impureté. Ainsi aucune indexation n'a pu être obtenue dans ce cas.

4°) (L-β-PHE)₂ Fe. 1,5 H₂O

Dans ce paragraphe, nous allons étudier ce composé et tous ses dérivés obtenus lors de divers traitements de déshydratation ou de réhydratation.

— (L-β-PHE)₂ Fe. 1,5 H₂O stable sous 32 % d'humidité relative à 25°C.

— (L-β-PHE)₂ Fe obtenu après un séjour de 1 mois en présence de P₂O₅ et dont la réhydratation (1 mois et demi sous 32 % d'humidité relative) est limitée à 1,2 H₂O.

— (L-β-PHE)₂ Fe. 1,83 H₂O obtenu à partir du composé à 1,5 H₂O par un séjour d'un mois sous 79 % d'humidité relative.

Tableau a

DIAGRAMME DE POUDRE DES COMPOSES ANHYDRES

(LPHE) ₂ Pb		(LPHE) ₂ Zn		(LPHE) ₂ Mn _{0.15} H ₂ O			
d _{obs} (Å)	i	h,k,l	d _{cal} (Å)	d _{obs} (Å)	i	h,k,l	d _{cal} (Å)
14.6	100	1 0 0	15.1	15.9	100	1 0 0	15.2
7.51	40	2 0 0	7.58	9.16	3	0 0 1	8.51
5.052	30	3 0 0	5.053	7.95	25	2 0 0	7.63
4.962	10	0 1 1	4.967	7.09	7	1 1 0	6.07
4.859	40	1 1 1	4.888	6.11	7	0 1 0	6.01
4.726	3	0 0 2	4.716	5.487	3	0 1 1	5.237
4.548	50	1 1 1	4.567	5.322	35	3 0 0	5.093
4.392	10	2 1 1	4.391	4.812	10	2 0 2	4.557
4.255	5	1 0 2	4.249	4.711	10	0 1 1	4.295
3.945	30	2 1 1	3.952	4.576	25	2 0 2	3.623
3.785	25	4 0 0	3.790	4.400	10	2 1 1	3.423
3.666	10	0 1 2	3.670	4.341	3	3 0 3	3.038
3.361	8	3 1 1	3.663	4.215	3	2 0 3	3.034
3.218	10	1 0 3	3.355	4.126	7	4 0 1	2.988
2.919	5	0 2 0	3.221	3.983	5	4 0 0	2.815
2.866	15	1 2 0	2.921	3.808	25	2 1 2	2.815
2.796	8	0 2 1	2.868	3.627	10	3 1 2	2.518
2.777	10	2 1 3	2.790	3.539	15	2 0 2	2.518
2.712	8	1 2 1	2.778	3.432	5	2 1 2	2.518
2.654	8	3 1 3	2.776	3.314	7	4 0 1	2.518
2.536	6	3 2 0	2.713	3.247	10	2 1 2	2.518
2.511	15	3 2 1	2.651	3.153	15	1 0 3	2.518
2.499	10	1 2 2	2.529	3.074	3	5 0 2	2.518
2.469	10	5 0 3	2.512	3.009	7	2 1 3	2.518
2.415	5	1 0 4	2.497	2.806	5	5 1 0	2.518
			2.467	2.767	10	5 0 1	2.518
			2.410	2.680	10	1 2 1	2.518

Tableau b

DIAGRAMME DE POUDRE DE

(LPHE) ₂ Mn _{0.15} H ₂ O		(LPHE) ₂ Hg			
d _{obs} (Å)	i	h,k,l	d _{cal} (Å)	d _{obs} (Å)	i
15.1	100	1 0 0	15.2	15.9	100
8.51	15	0 0 1	8.51	11.7	2
7.59	25	2 0 0	7.63	7.85	50
6.09	15	1 1 0	6.07	7.15	5
5.98	30	0 1 0	6.01	5.51	5
5.236	25	0 1 1	5.237	5.236	25
5.104	15	3 0 0	5.093	5.018	5
4.558	20	2 0 2	4.557	4.751	3
4.304	15	2 1 0	4.295	5.555	1
3.662	10	2 1 2	3.623	4.423	3
3.419	7	2 1 1	3.423	4.316	5
3.035	10	3 0 3	3.038	4.259	8
2.984	8	4 1 2	2.988	4.145	10
2.819	8	3 2 1	2.815	4.041	5
2.525	5	2 2 2	2.815	3.924	5
			2.518	3.864	15
				3.696	6
				3.564	3
				3.498	4
				3.391	8
				3.312	5
				3.281	3
				3.151	3
				3.099	3
				3.060	3
				3.005	2

Dehydrated compounds

(LPHE) ₂ Mn		(LPHE) ₂ Fe	
d _{obs} (Å)	i	d _{obs} (Å)	i
15.8	60	16.8	15
7.71	30	8.30	5
6.06	10	5.24	10
5.33	10		
4.62	10		

Au cours de cette dernière expérience, nous souhaitons obtenir un composé à $2,0 \text{ H}_2\text{O}$ similaire à ceux obtenus avec les ions Ni^{2+} et Co^{2+} (1).

*Le diagramme de poudre du composé $(\text{L-}\beta\text{-PHE})_2 \text{ Fe} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ a été indexé dans la maille triclinique (Tableau c).

Les paramètres obtenus et le volume de la maille (Tableau 3) montrent que ce composé est structuralement plus proche du composé $(\text{L-}\beta\text{-PHE})_2 \text{ Ni} \cdot 2,0 \text{ H}_2\text{O}$, que de $(\text{L-}\beta\text{-PHE})_2 \text{ Co} \cdot 2,0 \text{ H}_2\text{O}$.

* Le composé déshydraté $(\text{L-}\beta\text{-PHE})_2 \text{ Fe}$ ne présente plus que trois raies (Tableau b).

Par comparaison avec d'autres phenylalaninates, nous pensons que la valeur $d = 16,8 \text{ \AA}$ correspondant au paramètre "a" de la maille.

La réhydratation du composé déshydraté est limitée à $1,2 \text{ H}_2\text{O}$: le spectre X du composé obtenu ne présente plus qu'une raie. Cette raie correspond à une distance réticulaire de $16,4 \text{ \AA}$.

En conclusion, la déshydratation du composé $(\text{L-}\beta\text{-PHE})_2 \text{ Fe} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ est irréversible.

Tableau 2
PARAMETRES CRISTALLINS DES COMPOSES ANHYDRES

Compounds	$(\text{LPHE})_2\text{Cu}$	$(\text{LPHE})_2\text{Cd}$	$(\text{LPHE})_2\text{Pb}$	$(\text{LPHE})_2\text{Zn}$
Système	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
a (Å)	16.688 ± 0.025	16.206 ± 0.033	15.511 ± 0.027	16.694 ± 0.011
b (Å)	5.225 ± 0.008	5.109 ± 0.009	5.843 ± 0.004	6.184 ± 0.016
c (Å)	9.573 ± 0.017	9.919 ± 0.036	9.663 ± 0.010	9.635 ± 0.007
α (°)				99.2 ± 0.1
β (°)	98.0 ± 0.2	96.1 ± 0.2	102.5 ± 0.2	107.1 ± 0.1
γ (°)				88.3 ± 0.1
V (Å ³)	826.5	816.6	855.9	939.9
Rayon ionique Å	0.69	0.97	1.20	0.74
d (Exp.)	1.59	1.71	1.93	1.46
d (Calc.)	1.59	1.78	2.08	1.39
Z	2	2	2	2
S.G.	$P2_1/m$	$P2_1$ or $P2_1/m$		

Tableau 3
PARAMETRES CRISTALLINS DES COMPOSES HYDRATES

Compounds	$(\text{LPHE})_2\text{Ni} \cdot 2,0 \text{ H}_2\text{O}$	$(\text{LPHE})_2\text{Fe} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	$(\text{LPHE})_2\text{Mn} \cdot 1,0 \text{ H}_2\text{O}$	$(\text{LPHE})_2\text{Mn} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
Système	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
a (Å)	16.603 ± 0.023	16.85 ± 0.03	16.79 ± 0.03	16.92 ± 0.06
b (Å)	5.825 ± 0.012	5.780 ± 0.013	6.159 ± 0.006	6.17 ± 0.01
c (Å)	9.494 ± 0.016	9.430 ± 0.044	9.224 ± 0.015	9.26 ± 0.02
α (°)	99.83 ± 0.15	93.4 ± 0.4	92.50 ± 0.13	92.6 ± 0.3
β (°)	96.44 ± 0.14	93.1 ± 0.4	111.57 ± 0.14	112.2 ± 0.3
γ (°)	96.63 ± 0.14	99.4 ± 0.3	103.59 ± 0.15	100.8 ± 0.2
V (Å ³)	890.6	902.0	853.1	872.9
Rayon ionique Å	0.69	0.74	0.80	
d (Exp.)	1.49	1.46	1.38	
d (Calc.)	1.58	1.52	1.56	
Z	2	2	2	

Tableau C
DIAGRAMME DE POUDRE DES COMPOSES HYDRATES

(LPHE) ₂ Fe, 1.5H ₂ O				(LPHE) ₂ Mn, 1.0H ₂ O			
d _{obs} (Å)	i	h,k,l	d _{cal} (Å)	d _{obs} (Å)	i	h,k,l	d _{cal} (Å)
16.47	100	1 0 0	16.59	14.92	100	1 0 0	15.03
8.35	10	1 0 1	8.41	8.50	5	0 0 1	8.49
		2 0 0	8.30	7.53	35	2 0 0	7.51
5.712	10	0 1 0	5.685	6.09	5	1 1 0	6.10
5.661	10	1 1 0	5.677	5.91	10	0 1 0	5.92
5.528	20	3 0 0	5.529	5.211	25	0 1 1	5.224
5.104	10	2 1 0	5.104	4.913	5	2 1 1	4.911
4.667	20	1 1 1	4.659	4.525	20	2 0 2	4.526
4.341	10	1 1 1	4.343	4.287	8	2 1 1	4.287
4.152	10	4 0 0	4.147	3.90	3*	1 1 1	3.93
4.099	10	2 1 1	4.094	3.773	10	4 1 1	3.773
3.997	5	2 0 2	3.998	3.616	15	3 1 1	3.618
3.824	5*	2 1 1	3.837	3.616	15	3 1 1	3.613
3.336	5	2 1 2	3.344	3.326	3	2 1 1	3.330
3.195	10	5 0 1	3.194	3.029	10	5 1 0	3.031
3.093	8	1 0 3	3.099	2.970	4	4 0 1	3.027
3.005	10	4 0 2	3.013	2.820	4	0 2 0	2.962
2.798	5	1 1 3	2.797	2.820	4	1 2 1	2.823
		5 0 2	2.797	2.696	3	3 1 3	2.699
2.640	5	2 1 3	2.644	2.618	2	2 2 1	2.615
		3 2 1	2.636	2.521	10	4 1 3	2.515
2.549	5	4 2 0	2.552				
		6 1 1	2.546				
2.388	2	3 2 2	2.388				
2.342	2	1 0 4	2.346				

* : Raie large

Tableau d
ETUDE COMPARATIVE DES PHENYLALANINATES
COMPARAISON DU VOLUME DE LA MAILLE ET DES RAYONS IONIQUES

COMPOSES ANHYDRES			COMPOSES HYDRATES			
M ²⁺	r(Å)	V(Å ³)	M ²⁺	r(Å)	V(Å ³)	nH ₂ O
Zn	0,74	939,9	Ni	0,69	890,6	2,0
Cu	0,96	826,5	Co	0,72	959	2,0
Cd	0,97	816,6	Fe	0,74	902	1,5
Hg	1,10		Mn	0,80	853	1,0
Pb	1,20	855,9			873	1,5

* L'hydratation sous 79 % d'humidité relative permet d'ajouter 0.36 molécules d'eau au composé $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{Fe} \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}$, mais cela perturbe gravement le réseau.

Le spectre de diffraction de rayons X ne présente plus qu'une raie pour $d = 16.4 \text{ \AA}$.

Il est donc probable que la limitation à 1.5 H_2O pour le composé stable sous 32 % d'humidité relative est due à des problèmes d'encombrement dans le réseau ; l'addition de molécules d'eau supplémentaires entraîne la destruction de certaines liaisons entre les molécules.

5°) $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{Mn} \cdot 1.0 \text{H}_2\text{O}$

L'indexation du diagramme de poudre de ce composé (Tableau c) a été réalisée dans le système triclinique.

Les paramètres (Tableau 3) montrent qu'il fait partie de la famille des composés tricliniques $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mais cette fois $n = 1.0$.

* Le composé déshydraté présentant 5 raies seulement parmi lesquelles nous pourrions reconnaître celles qui correspondent aux paramètres habituels (15.8 ; 7.71 ; 5.33 \AA) (Tableau b).

* Le composé déshydraté placé sous 32 % d'humidité relative n'a repris qu'une très faible quantité d'eau (Gain de 0.05 H_2O en 1.5 mois) ; ce qui contraste avec le cas de $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{Fe}$, mais qui est à rapprocher de la déshydratation totalement irréversible de $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{Ni} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1).

Il y aurait donc une réorganisation structurale s'opposant au retour de molécules d'eau.

* Si le composé monohydraté est placé sous 79 % d'humidité relative à 25°C le nombre de molécules d'eau se stabilise à 1.5 au bout de 2 mois ; cette hydratation supplémentaire s'accompagne d'une variation de paramètres et corrélativement d'une légère augmentation du volume de la maille (Tableau b et 3).

V. CONCLUSION

Les travaux de VAN DER HELM et coll. (10) sur $(L-\beta\text{-PHE})_2 \text{Cu}$, de JOSE et coll. (11) sur $(L-\beta\text{-ala})_2 \text{Ni} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ainsi que les hypothèses formulées par MAC AULIFFE et coll. (12) sur la coordination de l'atome Ni dans les composés de formule $\text{MA}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nous fournissent des modèles en vue d'une réflexion sur la coordination de l'ion métallique dans les composés de formule générale MA_2 et $\text{MA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 2$).

Dans tous les cas, l'ion métallique est situé dans un site octaédrique plus ou moins déformé, mais les 6 liaisons que cela implique ne sont pas de même nature selon que le coord. nat. est tridenté (composé

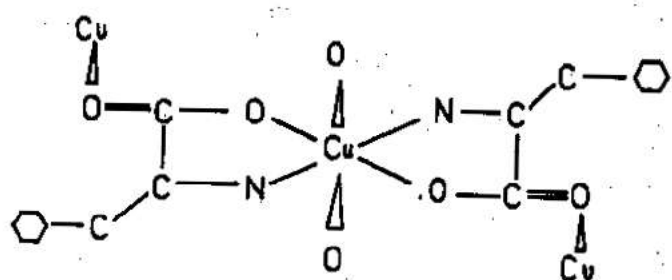


Fig 5a : $(L\text{phe})_2 \text{Cu}$

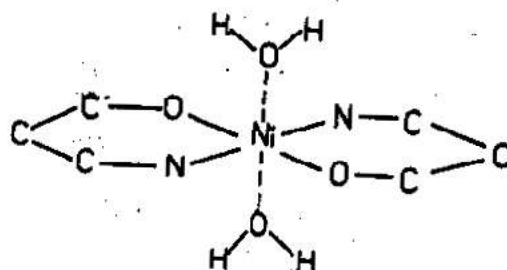


Fig 5b : $(L\beta\text{ala})_2 \text{Ni} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

anhydre, Fig. 5a) ou qu'il est bidenté (composé hydraté, Fig. 5b). On note par ailleurs que dans le cas de $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cu}$ la chaîne carbonée est presque parallèle à la direction a (d'où a voisin de 16 \AA) et que, en gros, le noyau benzénique est parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) . Dans les composés hydratés que nous avons préparés, nous suggérons d'admettre la possibilité pour les plans (\vec{a}, \vec{c}) d'évoluer les uns par rapport aux autres selon le volume nécessaire dans le site octaédrique pour faire face aux variations simultanées du rayon ionique et du taux d'hydratation (Tableau d). Si l'on prend l'ion Ni^{2+} comme référence, on constate que le composé au cobalt, malgré l'accroissement du rayon ionique du métal comporte toujours deux molécules d'eau moyennant une forte augmentation du volume de la maille donc une déformation du réseau que l'on peut prévoir en comparant les diagrammes de poudre. Avec l'ion Fe^{2+} , l'augmentation de $0,05 \text{ \AA}$ du rayon ne peut plus être compensée par cette seule distorsion, on revient à un plus petit volume mais le nombre de molécules d'eau diminue ($1,5 \text{ H}_2\text{O}$). L'expérience a montré que le réseau ne peut en contenir plus ($0,33 \text{ H}_2\text{O}$ supplémentaires ont détruit le réseau).

Avec l'ion Mn^{2+} , le rayon ionique croît encore ($\Delta r = +0,11 \text{ \AA}$) ; le nombre de molécules d'eau est alors limité à 1,0 avec un volume de maille inférieure de 4 % par rapport à celui de $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mais on peut insérer 0,5 molécules d'eau supplémentaires moyennant une augmentation du volume de la maille qui se traduit par une variation des paramètres.

Pour les composés anhydres, le coordinaat est probablement tridenté comme c'est le cas pour $(L-\beta\text{-PHE})_2\text{Cu}$; il y a des liaisons entre les plans de molécules MA_2 puisque l'ion Cu est lié non seulement avec 2 molécules de $L-\beta\text{-PHE}$ dans son plan, mais aussi à des atomes d'oxygène de molécules $L-\beta\text{-PHE}$ des plans supérieur et inférieur. Ceci rend d'ailleurs les réseaux plus denses, les densités des composés hydratés étant comprises entre 1,4 et 1,5 tandis que celles des composés anhydres indexés dans le système monoclinique varient de 1,6 à 1,9. Nous pensons que ce mode de liaison du métal dans les composés anhydres rend l'influence du rayon ionique sur la maille beaucoup plus complexe car aucune corrélation n'a pu être observée entre ces deux variables.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. DEMARET, L. ABELLO, M. FOURATI and G. LAPLUYE, J. Chem. Research, 354 (S), 4339 (M) (1978).
- (2) A. DEMARET, T. MHIRI, M. FOURATI, L. ABELLO and G. LAPLUYE J. Chem. Research. 328 (S), 3757 (M) (1979).
- (3) G. CHARLOT : les méthodes de chimie analytique Ed. Masson, 1961, p. 790.
- (4) D. TAUPIN, J. Appl. Cryst. 1, 178 (1968).
- (5) F. REMY. personal communication
- (6) L. BEREZINA, V. G. SAMOÏLENKO and A. I. POZIGUN Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Teknol. 17 (8). (1974).
- (7) D. E. WILLIAMS (1964) - LCR2 - A Fortran Lattice constant Refinement Program USAEC Report IS - 1052.
- (8) B. W. LOW, F. L. HIRSHFELD and F. M. RICHARDS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4412 (1959).
- (9) L. L. MERRIT, R. T. CADY and B. W. MUNDY, Acta Cryst. 7, 473 (1954)
- (10) D. VAN DER HELM, M. B. LAWSON and E. L. ENWALL. Acta Cryst. B27, 2411 (1971).
- (11) P. JOSE, L. M. PANT et A. B. BISWAS. Acta Cryst. 1964, 17, 24.
- (12) C. A. MAC AULIFFE et W. D. PERRY. J. Chem. Soc. 1969, A, 634.