

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



**THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCE**

**SPECIALITE : CHIMIE**

**Option : Chimie Appliquée**

*Présentée par : ABANE Lamia, ép. MERZOUK*

*Thème*

***Synthèse et caractérisation de complexes de Fer(III)  
avec la diméthylglyoxime, des acides aminés et des  
bases puriques***

*Soutenu publiquement, le ..... devant le Jury composé de*

<b>Mr. KADRI Abdelaziz</b>	Professeur, UMMTO	<i>Président</i>
<b>Mr. ADKHIS Ahmed</b>	Professeur, UMMTO	<i>Rapporteur</i>
<b>Mme. DERRIDJ Fazia</b>	Professeur, UMMTO	<i>Examinatrice</i>
<b>Mme. HAMOUTENE Dalila</b>	Professeur, USTHB	<i>Examinatrice</i>
<b>Mr. DJAIDJA Abdelhamid</b>	Professeur, UMO-Bouira	<i>Examineur</i>
<b>Mr. TRARI Mohamed</b>	Professeur, USTHB	<i>Examineur</i>

## **REMERCIEMENTS**

*Je tiens avant toute chose, à remercier DIEU et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il m'a donné et qui m'ont permis de surmonter toutes les embûches rencontrées durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.*

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-ouzou, sous la direction de Monsieur le professeur Ahmed ADKHIS, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité permanente.*

*Je remercie Monsieur le professeur Abdelaziz KADRI de l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et d'avoir examiné ce manuscrit et aussi pour ses encouragements.*

*Mes plus sincères remerciements à M<sup>me</sup> la professeure DERRIDJ Fazia de l'UMMTO, à M<sup>me</sup> la professeure HAMOUTENE Dalila de l'USTHB, à M<sup>r</sup> le professeur DJAIDJA Abdelhamid de l'UMO-Bouira et à M<sup>r</sup> le Professeur TRARI Mohamed de l'USTHB, pour avoir examiné et jugé ce travail.*

*Je suis convaincue que votre savoir me permettra d'avancer encore plus loin dans ce sujet.*

*Je remercie chaleureusement M<sup>me</sup> la Professeure MAKHLOUFI Malika de l'UMMTO pour son aide précieuse et ses encouragements.*

*Mes remerciements vont également à M<sup>me</sup> BOUAZIZ Souhila Maître de conférence A de l'UMB-Boumerdes, pour avoir effectué les calculs théoriques avec la DFT.*

*Je remercie également mon mari M<sup>r</sup> MERZOUK Tahar ingénieur de LPCM d'avoir contribué pour réaliser ce travail.*

*Que toutes les personnes du laboratoire de physique et chimie des matériaux trouvent ici mes sincères remerciements.*

*Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**Un grand merci à tous**

*DEDICACES*

*À la mémoire de mon père*

## Liste des abréviations et symboles

**AA**: acide ascorbique

**Abs** : Absorbance

**Ade** : adénine

**C°** : degrés Celsius

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**DMF** : diméthylformamide

**DFT** : théorie de la densité fonctionnelle

**DPPH**: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

**E<sub>pa</sub>** : potentiel du pic anodique

**E<sub>pc</sub>** : potentiel du pic cathodique

**ECS** : électrode au calomel saturé

**Gua** : guanine

**H<sub>2</sub>dmg** : diméthylglyoxime

**IR** : Infra-Rouge

**L- M** : ligand-métal

**mmol** : milli mole(s)

**nm** : nanomètre

**Tyr** : tyrosine

**Trp** : tryptophane

**T** : transmittance

**TC** : transfère de charge

**T** : température

**UV** : ultra-violet

**V** : volte

**λ** : longueur d'onde

**ΛM** : conductivité molaire

**Ω** : ohm

**μ L** : micro litre

# ***LISTE DES FIGURES***

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure 1:</b> Isomères cis (Z) et trans (E) des oximes.....	3
<b>Figure 2 :</b> La molécule diméthylglyoxime .....	4
<b>Figure 3:</b> Formule général d'un acide aminé .....	4
<b>Figure 4:</b> Forme zwitterionique d'un acide aminé .....	5
<b>Figure 5:</b> Structure de la tyrosine .....	5
<b>Figure 6:</b> Structure du tryptophane .....	6
<b>Figure 7:</b> Structure de la purine.....	6
<b>Figure 8 :</b> Structure de la guanine .....	7
<b>Figure 9 :</b> Structure de l'adénine .....	8
<b>Figure 10:</b> Exemple d'arrangements des complexes octaédriques .....	10
<b>Figure 11:</b> Coordination des oximes .....	11
<b>Figure 12:</b> Complexes mononucléaires avec le ligand bis(diméthylglyoximato).....	12
<b>Figure 13:</b> Enzyme monooxygénase contenant du fer et des acides aminés aromatiques .....	15
<b>Figure 14:</b> Le montage expérimental .....	24
<b>Figure 15 :</b> Structure du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle).....	29
<b>Figure 16:</b> Réduction du radical DPPH.....	29
<b>Figure 17:</b> Spectre d'absorption des ligands H <sub>2</sub> dmg-guanine (2 :1) (10 <sup>-5</sup> M).....	32
<b>Figure 18:</b> Spectre d'absorption des ligands (10 <sup>-5</sup> M) dans l'éthanol en l'absence et Présence de Fe(NO <sub>3</sub> ) 3.9H <sub>2</sub> O .....	32
<b>Figure 19:</b> Variation de l'absorbance en fonction du rapport M-L: 0/1, 0.25/1, 0.5/1, 1/1, 2/1 aux longueurs d'onde 231 nm et 302 nm .....	34
<b>Figure 20:</b> Variation de l'absorbance du mélange métal- ligands (2.1.1) en fonction de temps.....	35
<b>Figure 21:</b> Spectre IR de la guanine .....	40
<b>Figure 22:</b> Spectre IR de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Cl]6H <sub>2</sub> O.....	40
<b>Figure 23:</b> Spectre IR de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Br]4H <sub>2</sub> O .....	41
<b>Figure 24:</b> Spectre IR théorique de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Cl]6H <sub>2</sub> O.....	41
<b>Figure 25:</b> Spectre IR théorique de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Br]4H <sub>2</sub> O .....	42
<b>Figure 26:</b> Spectre IR de l'adénine.....	43
<b>Figure 27:</b> Spectre IR de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)Cl]9H <sub>2</sub> O.....	44
<b>Figure 28:</b> Spectre UV-visible de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Cl]6H <sub>2</sub> O.....	48
<b>Figure 29:</b> Spectre UV-visible de Fe[(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Br]4H <sub>2</sub> O.....	49

<b>Figure 30:</b> La structure suggérée des complexes synthétisés .....	49
<b>Figure 31:</b> Spectre électronique théorique de $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]\text{6H}_2\text{O}$ .....	50
<b>Figure 32:</b> Spectre électronique théorique de $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]\text{4H}_2\text{O}$ .....	51
<b>Figure 33:</b> Voltamogramme cyclique de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]\text{4H}_2\text{O}$ .....	54
<b>Figure 34:</b> Voltamogramme cyclique de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Cl}]\text{8H}_2\text{O}$ .....	56
<b>Figure 35:</b> Voltamogramme cyclique de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}]\text{3H}_2\text{O}$ .....	57
<b>Figure 36:</b> Courbe thermogravimétrie de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]\text{4H}_2\text{O}$ .....	60
<b>Figure 37:</b> Courbe thermogravimétrie de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{I}]\text{3H}_2\text{O}$ .....	60
<b>Figure 38:</b> Courbe thermogravimétrie de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}]\text{3H}_2\text{O}$ .....	62
<b>Figure 39:</b> Courbe thermogravimétrie de $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{I}]\text{H}_2\text{O}$ .....	63
<b>Figure 40:</b> Structure de $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]\text{6H}_2\text{O}$ .....	66
<b>Figure 41:</b> Activité de piégeage des radicaux libres DPPH par l'acide ascorbique et les Complexes synthétisés .....	68
<b>Figure 42 :</b> Valeurs d'IC <sub>50</sub> des complexes avec la guanine et de l'acide ascorbique.....	70
<b>Figure 43:</b> Valeurs d'IC <sub>50</sub> des complexes avec la tyrosine et de l'acide ascorbique .....	71

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau III. 1 :</b> Résultats analytiques et propriétés physico-chimiques des complexes avec les bases puriques .....	36
<b>Tableau III.2 :</b> Résultats analytiques et propriétés physico-chimiques des complexes avec les acides aminés .....	37
<b>Tableau III.3:</b> Principales bandes IR des ligands et des complexes avec la guanine .....	38
<b>Tableau III.4:</b> Principales bandes IR des ligands et des complexes avec l'adénine.....	42
<b>Tableau III.5:</b> Principales bandes IR des ligands et des complexes avec les acides aminés....	46
<b>Tableau III.6:</b> Résultats électroniques d'absorption des ligands et des complexes avec les bases puriques .....	47
<b>Tableau III.7:</b> Résultats électroniques d'absorption des ligands et des complexes avec les acides aminés .....	52
<b>Tableau III.8:</b> Résultats électrochimiques des complexes avec les bases puriques .....	53
<b>Tableau III.9:</b> Résultats électrochimiques des complexes avec les acides aminés .....	55
<b>Tableau III.10:</b> Résultats thermogravimétriques des complexes avec les bases puriques .....	58
<b>Tableau III.11:</b> Résultats thermogravimétriques des complexes avec les acides aminés .....	61
<b>Tableau IV.1:</b> Paramètres calculés des distances (Å) et angles de liaison(°) des complexes [Fe(Hdmg) <sub>2</sub> GuaX](H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (X=Cl,Br,I) .....	65
<b>Tableau IV.2:</b> Le IC <sub>50</sub> des complexes avec la guanine et de l'acide ascorbique .....	69
<b>Tableau IV.3:</b> Le IC <sub>50</sub> des complexes avec la tyrosine et de l'acide ascorbique .....	70

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## *CHAPITRE I*

### *PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE*

I	Introduction.....	3
II	Aperçu théorique sur les ligands et les complexes .....	3
II.1	Généralités sur les oximes .....	3
II.2	La diméthylglyoxime.....	3
II.3	Les acides aminés .....	4
II.3.1	La tyrosine .....	5
II.3.2	Le tryptophane .....	6
II.4	Les bases azotées .....	6
II.4.1	La guanine .....	7
II.4.2	L'adénine .....	7
III	Le fer .....	8
III.1	Propriétés chimiques .....	8
III.2	Le fer dans l'organisme.....	9
III.3	Propriétés biologiques .....	9
IV	Les halogènes .....	9
V	Définition d'un complexe métallique.....	10
VI	Différents types de complexes .....	11
VII	Les différents modes de coordination des oximes .....	11
VIII	Etude bibliographique des complexes des métaux de transition avec la diméthylglyoxime, des acides aminés et des bases azotées .....	12
VIII.1	Complexes métalliques des dioximes.....	12
VIII.2	Les complexes de Fe(III).....	13
VIII.3	Complexes des métaux de transition avec la diméthylglyoxime .....	13
VIII.4	Complexes des métaux de transition avec les acides aminés .....	14
VIII.5	Complexes des métaux de transition avec les bases azotées .....	16
VIII.6	Complexes mixtes de métaux de transition .....	17
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>19</b>

**CHAPITRE II**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

I	Introduction.....	23
II	Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands.....	23
III	Effet du temps sur la complexation.....	23
IV	Dispositif de synthèse des complexes.....	23
V	Caractérisation des complexes.....	25
V.1	Méthodes analytiques.....	25
V.1.a	Analyse élémentaire.....	25
V.1.b	Conductimétrie.....	25
V.1.c	Point de fusion.....	25
V.2	Méthodes spectrales.....	25
V.2.a	Spectrométrie infrarouge (IR).....	26
V.2.b	Spectrophotomètre d'absorption UV-visible.....	26
VI	Méthode voltamétrie cyclique.....	26
VII	Analyse thermogravimétrie.....	27
VIII	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	27
IX	Activité antioxydante.....	28
IX.1	Principe.....	28
IX.2	Protocole expérimental.....	30
X	Synthèse des complexes.....	30
X.1	Complexes avec la guanine.....	30
X.2	Complexes avec l'adénine.....	31
X.3	Complexes avec la tyrosine.....	31
X.4	Complexes avec la guanine.....	31

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

I	Introduction.....	32
II	Optimisation de la complexation.....	32
II.1	Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands.....	32
II.2	Effet de la concentration du métal sur l'absorbance des ligands.....	33
II.3	Effet du temps sur la complexation.....	33

III	Propriétés analytiques et physico-chimique des complexes.....	35
IV	Caractérisation des ligands et des complexes .....	37
IV.1	Spectroscopie infrarouge.....	37
IV.1.1	Les spectres IR des complexes avec la guanine.....	38
IV.1.2	Les spectres IR des complexes avec l'adénine .....	42
IV.1.3	Les spectres IR des complexes avec la tyrosine et le tryptophane.....	44
IV.2	Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes.....	46
IV.2.1	Complexes avec la guanine et l'adénine .....	46
IV.2.2	Complexes avec la tyrosine et le tryptophane.....	51
IV.3	Comportement électrochimique des complexes.....	52
IV.3.1	Complexes avec les bases puriques .....	52
IV.3.2	Complexes avec les acides aminés.....	55
IV.4	Etude thermogravimétrique.....	57
IV.4.1	Les complexes avec les bases puriques.....	57
IV.4.2	Les complexes avec les acides aminés.....	61

## *CHAPITRE IV*

### *ETUDE THEORIQUE ET ACTIVITE ANTIOXYDANTES*

I	Introduction.....	64
II	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	64
III	Activité antioxydante .....	67
III.1	Résultats et discussion de l'activité antioxydante .....	68
III.1.1	Les complexes avec la guanine .....	68
III.1.2	Les complexes avec la tyrosine .....	70
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>72</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>74</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>77</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique [1]. Elle a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes [2].

La définition d'un composé de coordination dit complexe a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner en 1893, c'est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) d'un ou de plusieurs ligands (mot d'origine latine dérivant du verbe «ligare» signifiant «lier» en français; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand [3].

Les métaux de transition jouent un rôle important dans les systèmes biologiques. Durant ces dernières décennies, les chimistes se sont rendus compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques de transition coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes [4].

Parmi ces métaux de transition; le fer, bien que présent en très faible quantité dans l'organisme (0,005 % du poids corporel), joue un rôle essentiel dans de nombreuses fonctions biologiques (Hercberg, 1988) [5,6]. Il intervient dans la constitution de l'hémoglobine (pigment respiratoire qui assure l'échange d'oxygène et du gaz carbonique avec le milieu extérieur), de la myoglobine (forme de réserve de l'oxygène du muscle) et d'enzymes jouant un rôle capital dans de nombreuses réactions métaboliques [7]. Parmi les ligands utilisés dans la complexation figurent, les acides aminés qui représentent l'unité des protéines, les bases azotées qui sont des molécules entrant dans la composition des acides nucléiques (ADN et ARN), ces deux types de ligands ont une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux de transition. Ils sont aussi très actifs biologiquement et de nombreuses études ont montré que leur complexation peut influencer leur activité biologique [8, 9].

La diméthylglyoxime qui est un ligand oxime chélateur particulièrement intéressant. Elle réagit avec plusieurs ions métalliques du tableau périodique. Ce ligand est connu grâce au rôle qu'il joue en chimie analytique [10], il forme également des complexes solides neutres. Les caractéristiques générales de la structure des complexes dioximes de métaux de transition sont longuement rapportées dans les travaux de Chakravorty [11].

Dans la littérature, de nombreux travaux ont été effectués sur les complexes de métaux de transition avec les acides aminés et les bases azotées et également la diméthylglyoxime [12-15]. Cependant, dans notre recherche bibliographique nous avons constaté que très peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse de complexes mixtes, en particulier ceux du fer comportant à la fois des acides aminés et la diméthylglyoxime ou encore des bases azotées et la diméthylglyoxime.

Dans ce travail nous rapportons la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes solides de Fe(III) avec la diméthylglyoxime comme ligand principal et une base purique (guanine ou adénine) ou un acide aminé (tyrosine ou tryptophane) comme ligand secondaire. De plus une étude théorique a été réalisée sur la série de la guanine en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de confirmer la structure géométrique des complexes. Cette étude qui a valu le prix nobel à W. Kohn en 1998, présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisée dans presque tous les domaines, de la physique (physique de la matière condensée, des liquides, des plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc.), en biologie, en chimie, etc [16].

Notre travail consiste également à étudier le comportement biologique de ces complexes. Pour cela, l'activité antioxydante a été réalisée sur la série des complexes avec la guanine et la tyrosine.

Le manuscrit de cette thèse est organisé comme suit :

La première partie porte une mise au point bibliographique notamment sur les oximes, la diméthylglyoxime, la tyrosine, le tryptophane, la guanine et l'adénine ainsi que les halogènes et le fer. De plus, une recherche sur les travaux antérieurs concernant les complexes des métaux de transition avec les différents ligands utilisés a été entreprise.

La deuxième partie est consacrée à la description des techniques et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour réaliser ce travail ainsi qu'une présentation conjointe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

La troisième partie est réservée à la caractérisation, le comportement électrochimique et l'analyse thermogravimétrique des complexes synthétisés.

La quatrième partie présente les résultats de la DFT et l'activité antioxydante des complexes synthétisés avec la guanine et la tyrosine. Au final, notre travail est achevé par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

## ***PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I- Introduction

Dans le présent chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur les ligands utilisés dans les synthèses des complexes, à savoir ; les oximes, la diméthylglyoxime, les acides aminés, les bases azotées, l'élément fer et les halogènes. Aussi nous avons donné quelques exemples de travaux de recherche réalisés ces dernières années sur les complexes préparés avec les ligands précédents et des métaux de transition.

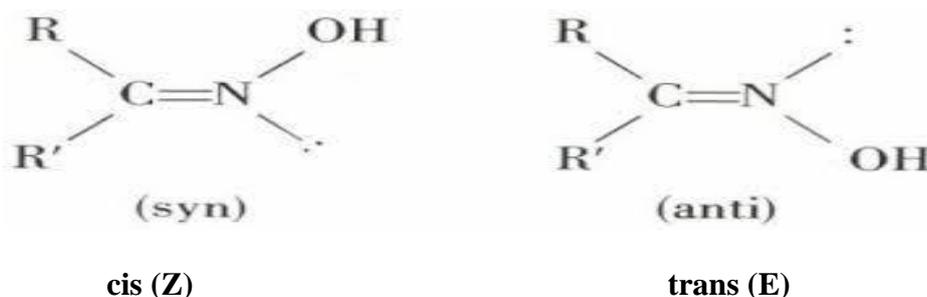
## II- Aperçu théorique sur les ligands et les complexes

### II.1- Généralités sur les oximes

Les oximes de formule générale  $(RR'C=N-OH)$  où  $R, R'$  des groupements alkyles, sont bien connues pour leurs propriétés complexantes. Elles ont été très largement décrites comme ligands ainsi que leurs complexes avec différents métaux, particulièrement les métaux de transition [17].

Le groupe oxime ( $=N-OH$ ) considéré comme un dérivé d'oxy-imine, est amphotère avec l'azote légèrement basique et le groupe hydroxyle légèrement acide [18].

Les types d'isomérisation cis (*Z*) et trans (*E*) autour de la double liaison  $C=N$  sont également observés dans ces composés (Figure 1) [19].

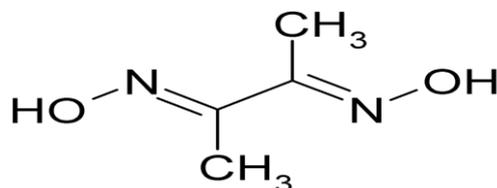


**Figure 1:** Isomères cis (*Z*) et trans (*E*) des oximes

### II.2- La diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime ( $H_2dmg$ ) de formule chimique  $CH_3C(NO)C(NO)CH_3$  (figure 2), est un solide qui se présente sous forme de cristaux blancs, inodore, insoluble dans l'eau, stable à l'air avec un point de fusion de  $240^\circ C$ . La  $H_2dmg$  a été utilisée dans de nombreux travaux de synthèses de complexes avec les ions de métaux de transition, elle se comporte souvent, lors de la complexation, comme un ligand bidentate. Le mono anion de la diméthylglyoxime

(Hdmg<sup>-</sup>) avec les deux azotes de la fonction oxime = NO-H peut chélater des cations métalliques (Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(III)) dans la stoechiométrie 2 :1 pour former des complexes carrés plans ou octaédriques dont la structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes [20,21].

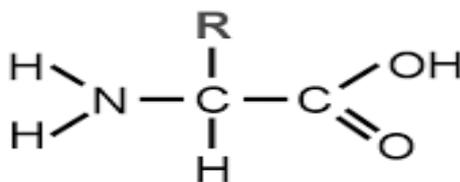


**Figure 2 :** La molécule diméthylglyoxime

### II.3- Les acides aminés

Les acides aminés ou plus exactement les alpha-aminoacides sont des molécules organiques qui entrent dans la composition des protéines grâce à leur assemblage par des liaisons peptidiques. Leur nom provient du fait qu'ils possèdent une fonction amine (NH<sub>2</sub>) et une fonction acide carboxylique (COOH) tel qu'il est donné par la figure 3. Les acides aminés se distinguent par leur chaîne latérale, R, qui peut être un simple atome d'hydrogène (la glycine), ou bien plus complexe. Il existe une centaine d'acides aminés, mais seuls 22 sont codés par le génome des organismes vivants.

Chaque acide aminé confère à la protéine des propriétés chimiques spécifiques, et l'ordre d'assemblage lui donne une fonction bien précise [22].



**Figure 3:** Formule générale d'un acide aminé

Les acides aminés jouent un rôle crucial dans le métabolisme de chaque cellule des êtres vivants, ils ont un rôle décisif dans la plupart des processus biologiques.

Ce sont des principaux constituants des protéines et des enzymes dans l'organisme vivant, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques [23]. Beaucoup d'entre

eux sont utilisés en médecine, particulièrement comme ingrédient dans les infusions, comme traitement post opératoire, ils sont également d'importants constituants de nombreuses denrées alimentaires.

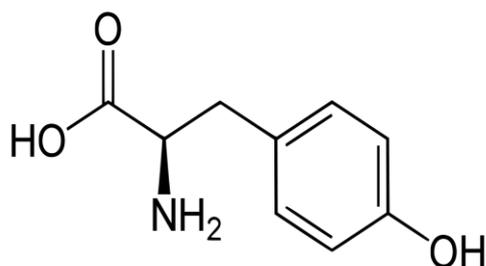
Les acides aminés se présentent généralement sous leur forme zwitterionique (figure 4), c'est-à-dire qu'ils peuvent contenir une charge négative portée par le groupement carboxylique et une charge positive portée par le groupement amine. Ce sont des molécules amphotères, ils peuvent se comporter aussi bien comme un acide que comme une base, ils sont solubles dans l'eau [24].



**Figure 4:** Forme zwitterionique d'un acide aminé

### II.3.1- La tyrosine

Son nom est l'acide 2- amino -3- (4-hydroxyphényl) propanoïque, elle a été découverte, en 1846, par Liebig, elle est obtenue en fondant la caséine avec de la potasse. La présence d'un groupe -OH lui confère des propriétés spécifiques lui permettant d'être phosphorylé par des protéines kinases. La phosphorylation de la tyrosine serait une des étapes clés de la transduction du signal et de la régulation de l'activité enzymatique. Un certain nombre d'études ont montré que la tyrosine était utile dans des conditions de stress, de froid, de fatigue, de travail prolongé et de manque de sommeil. Ces conditions engendrent une réduction du taux d'hormones de stress et une réduction du poids. On la trouve dans plusieurs aliments notamment, les amandes, les avocats, la banane, la graine de citrouille, le fromage à pâte dure, le soja et le jambon cru. La tyrosine est soluble dans l'eau avec une température de fusion égale à 343°C [25]. La structure de la tyrosine est illustrée par la figure 5.

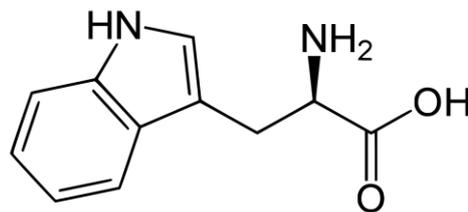


**Figure 5 :** Structure de la tyrosine (Tyr)

### II.3.2- Le tryptophane

C'est l'acide 2- amino -3- (1H-indol-3-yl) propanoïque, découvert en 1901 par Sir Frederick Growland. Il est important et fréquemment utilisé dans la synthèse de produits pharmaceutiques. C'est un précurseur du neurotransmetteur, il régule l'humeur et le sommeil. On le trouve dans plusieurs aliments comme le riz complet, les produits laitiers, la viande, les œufs, le poisson, la banane, les amandes, les noix de cajou et la levure de bière.

Il est stable à température ambiante avec un point de fusion de 290°C et très soluble dans l'eau. [26]. La structure du tryptophane est représentée sur la figure 6.

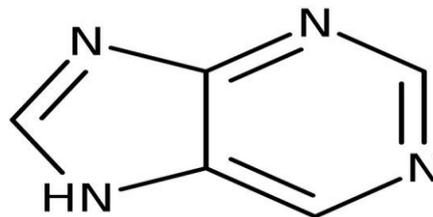


**Figure 6 :** Structure du tryptophane (Trp)

### II.4- Bases azotées

Les bases azotées sont des molécules des nucléotides, elles portent l'information génétique. Elles font ainsi partie des composants de l'ADN (acide désoxyribonucléique) et de l'ARN (acide ribonucléique). Les brins de l'hélice de l'ADN sont liés entre eux par des paires de bases azotées. Les bases azotées se dévisent en deux groupes :

- Les bases puriques constituées de l'adénine et de la guanine, ce sont des molécules à deux cycles : pyrimidine et imidazole (Figure 7), ces bases entrent dans la composition des nucléotides et de leurs polymères.
- Les bases pyrimidiques qui sont, l'uracile, la thymine (uniquement présente dans l'ARN) et la cytosine [27].

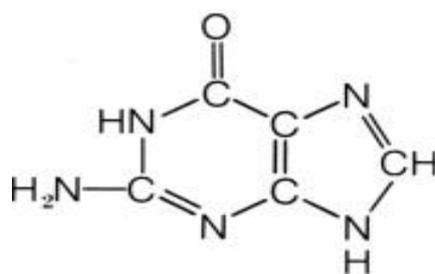


**Figure 7 :** Structure de la purine

### II.4.1- La guanine

Est la 2-amino-6-oxopurine. C'est une base organique de la famille des purines. Elle doit son nom au fait qu'elle fut séparée du guano des oiseaux en 1844; plus tard (1879-1884) on l'a établie en tant qu'un des constituants principaux des acides nucléiques. La structure admise de la molécule de la guanine a été proposée en 1875, le composé a été synthétisé pour la première fois en 1900. Les nucléotides de la guanine ont une influence extrêmement importante sur les neurotransmetteurs du système nerveux. La guanosine est utilisée pour la fabrication des médicaments utiles dans le traitement des déficits fonctionnels cérébraux.

A l'état libre; on la trouve dans des excréments d'oiseaux ; dans ceux des araignées et même de l'homme. Elle est stable, avec un point de fusion de 360°C, très peu soluble dans l'eau et se dépose parfois en cristaux dans les tissus qui provoque une maladie du porc qui correspond un peu à la goutte chez l'homme [27, 28]. La structure de la guanine est représentée sur la figure 8.

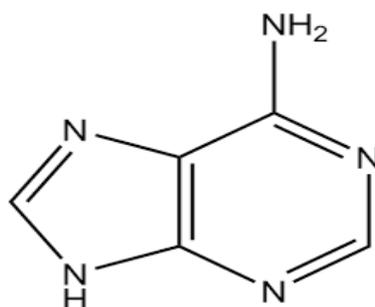


**Figure 8 :** Structure de la guanine (Gua)

### II.4.2- L'adénine

C'est la 6-aminopurine, elle a été nommée pour la première fois par Kossel en 1885, en référence au pancréas (du grec *aden*). L'adénine est un composé qui possède plusieurs utilités, elle est donc très importante pour les organismes vivants. Elle joue des rôles majeurs dans le métabolisme. Certaines réactions chimiques se déroulant dans les organismes vivants, l'adénine joue plusieurs rôles clés, elle rentre ainsi dans la formation des nucléotides et de l'adénosine triphosphate (ATP), elle est aussi un neurotransmetteur hormonal [27].

L'adénine est un composé stable à l'air avec une température de fusion de 360°C. Elle existe à l'état libre dans les matières fécales ou excréments et l'urine de l'homme, le lait de vache, dans différents végétaux, feuilles de thé, betterave, café et tabac. Elle est aussi considérée également par certains ouvrages comme étant la vitamine B4. L'adénine est une nucléobase de la purine [29]. La structure de l'adénine est illustrée par la figure 9



**Figure 9** : Structure de l'adénine (Ade)

### III- Le fer

#### III.1- Propriétés chimiques

Le fer est le quatrième élément, le plus abondant dans la croûte terrestre, parmi les métaux (fer, zinc, cuivre, manganèse, cobalt, nickel, tungstène et molybdène), de numéro atomique 26 ayant une relevance biologique [30]. C'est le plus important des métaux dans le métabolisme cellulaire. Cette prédominance peut être expliquée par la grande réactivité chimique de cet élément dans les systèmes biologiques, incorporé dans les protéines. Le fer joue principalement le rôle de biocatalyseur ou de donneur d'électrons [31]. Les propriétés d'oxydo-réduction du fer lui permettent d'exister sous différents degrés d'oxydation;  $Fe^{2+}$  (ferreux) et  $Fe^{3+}$  (ferrique), respectivement comme donneur et accepteur d'électrons [32].

En dépit de son abondance, sa biodisponibilité est relativement faible dans les conditions d'aérobiose. En effet, en présence d'oxygène, à pH neutre, les ions ferreux sont rapidement oxydés en ions ferriques, qui précipitent sous forme d'oxy-hydroxydes polymériques insolubles [33]. La solubilité de cet hydroxyde ferrique est relativement basse, la biodisponibilité du fer est donc limitée par la haute insolubilité du  $Fe^{3+}$  à pH physiologique [34]. Les ions ferriques forment souvent des complexes octaédriques avec une panoplie de ligands [35]. En conditions physiologiques, le fer existe dans un des deux états redox facilement convertible, sa forme réduite ferreuse ou sa forme oxydée ferrique. Le fort potentiel redox du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^{\circ} = +0,77$  V/ESH) est une propriété qui explique pourquoi le fer est le co-facteur le plus fréquemment incorporé dans des complexes protéiques pour catalyser des réactions d'oxydo-réduction (transferts d'électrons, hydroxylations...). Une

autre caractéristique importante du fer est sa forte affinité pour l'oxygène, ce qui lui permet de jouer un rôle physiologique important pour véhiculer de l'oxygène dans les tissus (fixation de l'oxygène par l'hémoglobine chez les animaux) et le rend très réactif avec beaucoup de molécules organiques (protéines et acides nucléiques) [36].

### III.2- Le fer dans l'organisme

Le fer joue de grands rôles biologiques qui sont en grande partie liés à son potentiel d'oxydo-réduction ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Il a un rôle dans le transport de l'oxygène, ainsi que dans de nombreuses réactions enzymatiques intervenant dans d'innombrables processus biologiques, dont la synthèse de l'ADN, le métabolisme des lipides et la détoxification. 70 % du fer de l'organisme est localisé dans les hématies, associé à l'hémoglobine. L'ensemble des cellules nécessitent la présence de fer pour leur survie et pour accomplir les différentes activités biologiques dont elles sont responsables. Le fer est un élément essentiel présent dans tous les tissus biologiques et dans tous les compartiments cellulaires, cependant, à concentration excessive il peut également être toxique.

### III.3- Propriétés biologiques

Le fer est indispensable pratiquement pour tous les organismes vivants (sauf les bactéries lactiques qui utilisent le cobalt et le manganèse) [37]. En outre, le fer est un constituant essentiel des enzymes, crucial pour de nombreux processus biologiques tels que la photosynthèse, la respiration, le transfert d'électrons, le transport, le métabolisme de l'oxygène, la régulation génétique et la biosynthèse d'acides nucléiques (Braun, 1997 ; Andrews et al., 2003) [38]. Il intervient aussi dans les réactions biochimiques de la vie cellulaire. Il est utilisé pour transporter l'oxygène dans les globules rouges [39].

## IV- Les halogènes

Le terme « halogène » a été proposé pour la première fois en 1811 par Johann Schweigger. Ces halogènes sont les éléments chimiques de la 17<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique, anciennement appelé groupe VII<sub>A</sub>. Ce dernier contient le fluor  ${}^9\text{F}$ , le chlore  ${}^{17}\text{Cl}$ , le brome  ${}^{35}\text{Br}$ , l'iode  ${}^{53}\text{I}$ , l'astate  ${}^{85}\text{At}$  et le ténnessé  ${}^{117}\text{Ts}$  qui est un composé radioactif rare.

Les ions halogénures jouent des rôles biologiques importants, l'ion fluorure est essentiel pour l'homme, le corps humain contient environ 3-6 g, principalement repartis dans les os et les dents. Le fluor est utilisé dans les pâtes dentifrices à de faibles concentrations. Les ions chlorure jouent un rôle important; ils sont introduits dans l'estomac pour produire l'acide

chlorhydrique, le corps humain contient environ 95 g de chlore, il est principalement présent dans notre alimentation sous forme de NaCl (sel de table). L'ion bromure est présent en petites quantités (260 mg) dans les êtres vivants. Dans le corps humain, il ne semble avoir aucun rôle biologique. L'iode est un élément essentiel pour l'homme et les animaux mais pas pour les plantes. Le corps humain contient environ 10 à 20 mg d'iode principalement concentré dans la glande thyroïde. A noter que les halogènes (F, Cl<sub>2</sub> gazeux, Br et I) sont très toxiques pour l'homme même à de faibles concentrations [40].

### V- Définition d'un complexe métallique

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ion-ion) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous (figure 10), dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure) [41]. L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition).

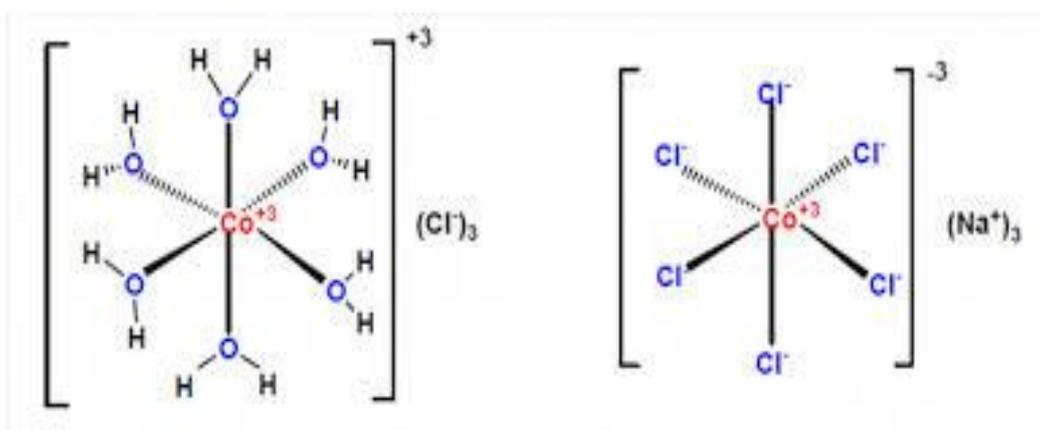


Figure 10: Exemple d'arrangements des complexes octaédriques

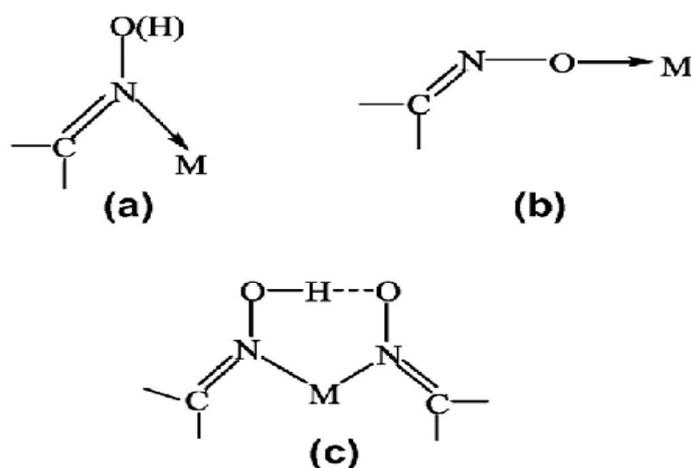
Lorsqu'un ion réagit avec des ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions se traduisent souvent par des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ [42].

## VI- Différents types de complexes

La classification des complexes est basée sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes; bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [43].

## VII- Les différents modes de coordination des oximes

Les oximes et le groupement oximato, obtenus par le départ du proton de l'hydroxyle, possèdent deux atomes coordinateurs: l'atome d'azote de l'imine (-C=N-) et l'atome d'oxygène de l'hydroxyle (-OH), déprotonné ou non. Selon les différents modes de complexation, le groupement oxime participe à la coordination grâce à l'azote de l'imine ou à l'oxygène de l'hydroxyle (ligand monodenté) tel qu'on le voit sur la figure 11 [44].



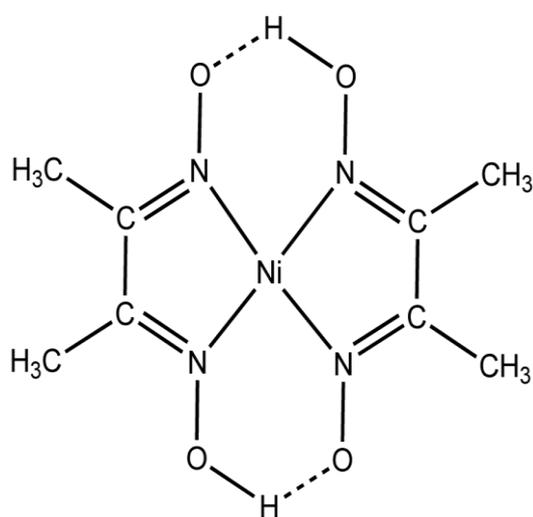
**Figure 11:** Coordination des oximes.

a),b) coordination d'une monooxime ; c) coordination d'une dioxime

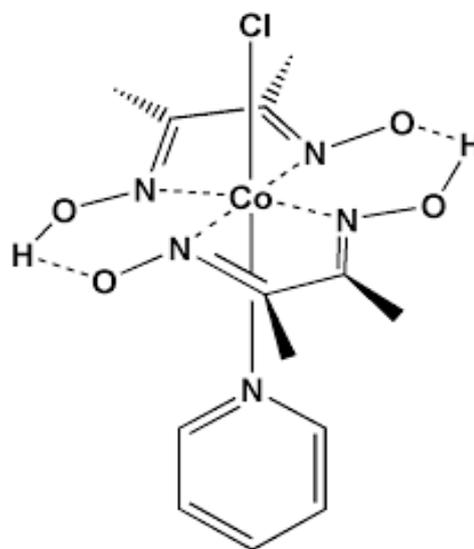
## VIII- Etude bibliographique des complexes de métaux de transition avec la diméthylglyoxime, des acides aminés et des bases azotées.

### VIII.1- Complexes métalliques des dioximes

Les dioximes, avec les azotes (N) des fonctions oximes constituent des ligands de choix pour la synthèse des complexes avec les ions de métaux de transition. Ces ligands montrent en outre une forte aptitude à chélater ces ions et à former des complexes plans carrés ou octaédriques. Ces composés sont en général dotés d'une grande stabilité due à la formation des liaisons hydrogènes entre les oxygènes des deux fonctions oximes. Par ailleurs, les dioximes montrent une forte aptitude à former des complexes mono ou binucléaires [46]. Le complexe mononucléaire donné dans la figure, est le complexe bis (diméthylglyoximato) nickel(II) avec une géométrie carrée plane, le complexe chloro (pyridine) bis (diméthylglyoximato) cobalt (III) qui est un modèle de la vitamine B12 présentant une géométrie octaédrique [47]. Les travaux de recherche connus à ce jour montrent que la dioxime la plus étudiée est la diméthylglyoxime, elle a été utilisée comme réactif dans plusieurs travaux de synthèse de composés de coordination avec des métaux de transition, notamment, le fer, le cobalt, le cuivre et le nickel [48 - 50].



bis (diméthylglyoximato) nickel(II)



Chloro (pyridine) bis (diméthylglyoximato) cobalt (III)

**Figure 12:** Complexes mononucléaires avec le ligand bis(diméthylglyoximato)

### VIII.2- Les complexes de Fe(III)

Le fer(III) forme généralement des complexes octaédriques, cependant ceux de formes tétraédriques et pyramidales à base carrée sont également connus. L'affinité du Fe(III) pour les ligands amines est très faible, un complexe avec une amine simple n'existe pas en solution aqueuse. Par contre, les amines chélatantes comme l'EDTA forment une grande variété de complexes, d'où l'on retrouve l'ion  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$  au nombre de coordination six. Le fer(III) forme aussi un grand nombre de complexes avec des ligands oxygénés tels que, les ions phosphates, les polyphosphates, et les polyols comme le glycérol et les sucres [51].

D'autres types de complexes de Fe (III) ont été également synthétisés avec différents types de ligands, en l'occurrence; le complexes,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}$  (amido) où l'amide : un composé organique dérivé d'un acide carboxylique de formules générale  $(\text{RCONR}'\text{R}'')$  préparé par Holland et coll, il a été caractérisé par la RMN, UV-visible, les rayons-X et analyse élémentaire. Ce composé se comporte comme une base en présence d'un acide faible. Très récemment, Smith et Coll ont synthétisé un complexe avec un ligand tris(carbène) (carbène une molécule organique contenant un atome de carbone divalent très riche en électrons). Un autre complexe de Fe(III) avec le phénol a été synthétisé par Ramasamay et al [52].

### VIII.3- Complexes des métaux de transition avec la diméthylglyoxime

On trouve dans la littérature un nombre important des complexes de la diméthylglyoxime avec les métaux de transition, néanmoins peu de complexes de Fe(III) sont connus.

Les métaux de transition forment avec la diméthylglyoxime des complexes stables, de structures variables selon les conditions de synthèse (pH des solutions) ainsi que la nature et la composition des ligands coordonnés; ces complexes jouent un rôle dans le métabolisme [53].

Des complexes de fer avec la diméthylglyoxime dits ferro-oximes de type  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{dmg})_2]^{2+}$  ont été synthétisés par Zoltan May et all (ou  $\text{Hdmg}^-$  = monoanion de la diméthylglyoxime), ces derniers ont été caractérisés par des méthodes analytiques et spectroscopiques.

Par ailleurs, d'autres complexes de métaux de transition notamment du cuivre, du nickel et du cobalt avec la diméthylglyoxime ont été préparés et étudiés par de nombreux auteurs

Deux séries de complexes mixtes de cuivre ont été synthétisés préparé par A. Osunlaja et Coll, la première correspondant aux formules  $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2(2\text{-aph})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2(\text{dea})_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2(\text{HMO})(\text{H}_2\text{O})]$  avec (aph = 2-aminophénol, dea= diéthylamine et HMO = acide malonique) [54]. La deuxième série est de formule  $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(2\text{-aph})]$ ,

[Cu(Hdmg)(dea)<sub>2</sub>] et [Cu(Hdmg)(MO)] [55]. Les complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (IR et UV-visible) et par des méthodes analytiques. Les complexes de la première série correspondent à une géométrie octaédrique et ceux de la deuxième sont tétraédriques.

Les complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime dits cobaloximes de formules [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XL] et [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XR] (où Hdmg = monoanion de la diméthylglyoxime, X = halogénure ou pseudo halogénure, L = base de Lewis et R = groupe alkyle), ainsi que les composés de formule [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XY]M (où X et Y sont des halogénures ou pseudo-halogénures et M=H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ont été synthétisés au début du siècle par Chakravorty [56].

#### VIII.4 - Complexes de métaux de transition avec les acides aminés

La coordination des acides aminés aux ions métalliques se fait soit par l'oxygène du groupement carboxylique, soit par l'azote du groupement amine ou encore par les deux sites. Les acides aminés sont considérés comme de bons agents complexant en présence de métaux de transition, ils forment avec ces derniers des complexes très stables qui présentent un grand intérêt biologique [57].

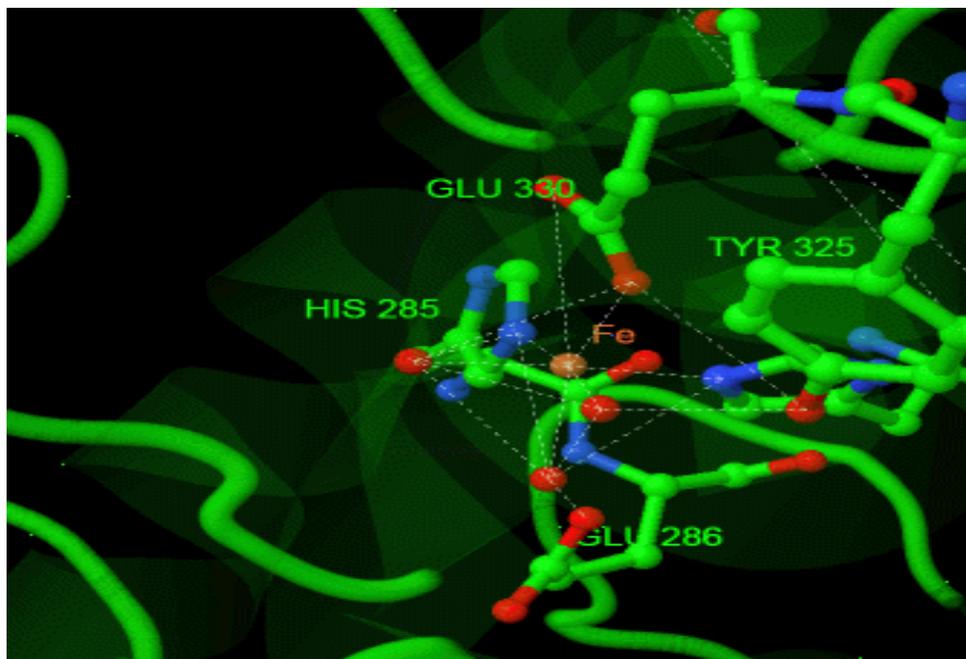
De nombreux travaux ont été réalisés sur les complexes avec des acides aminés et des métaux de transition, nous citons quelques exemples des complexes synthétisés avec la tyrosine et le tryptophane.

##### a- Les complexes à la tyrosine

Le complexe de fer(III) avec la tyrosine, synthétisé et caractérisé par Stephen.A et ses collaborateurs est une molécule de modèle de l'hème catalase de formule [Fe(III)Tyr protoporphyrine IX] (protoporphyrine un composé trouvé dans les globules rouges). La tyrosine, hydroxylase se lie au fer pour former une enzyme mono oxygénase. Le complexe est étudié, par Andrew J.Ramsey et al. Ce composé comporte des liaisons Fe(III) avec un ensemble d'acides aminés (His, Glu, Tyr et Gly) (figure 13) [58].

Des complexes formés en solution avec différents cations métalliques (Fe(II), Cu(II) et Ni(II)) et la tyrosine ont été caractérisés par titrage potentiométrique. Les constantes de stabilité de ces complexes avec un rapport molaire métal/ligand 1:1 ont été établies dans l'intervalle de pH (2 < pH < 10), la coordination des cations s'effectue par la fonction COO<sup>-</sup> [59].

D'autres complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec la tyrosine et la glycine ont été synthétisés, la coordination avec ces acides aminés se fait par les O du groupe carboxylique et N de la fonction amine [60].



**Figure 13:** Enzyme monooxygénase contenant du fer et des acides aminés aromatiques

### **b- Les complexes au tryptophane**

Le tryptophane peut être coordonné à l'ion métallique de manière monodentate, bidentate, ou tridentate. Des exemples de complexes avec le tryptophane sont cités ci-dessous.

Les complexes des métaux Zn(II), Cu(II) et Fe(II) avec le tryptophane de formule  $[M(\text{Trp})_2]$  ont été synthétisés dans un intervalle de pH (6-8), ils sont caractérisés par différentes techniques d'analyse (IR, UV-visible, analyses thermique et RPE (Résonance Paramagnétique Electronique)), les résultats ont révélé une géométrie plan carré pour l'ensemble des complexes [61].

Le cuivre forme largement des complexes avec le tryptophane, le complexe  $[\text{Cu}(\text{INAP})(\text{Trp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (INAP=isonitroacétophénone déprotoné) synthétisé est caractérisé par différentes techniques d'analyses (IR, RPE...) les résultats ont montré que le tryptophane dans ce composé est coordonné de manière bidentate par les sites N et O [62].

Les complexes  $[M(\text{Trp})_2]$  avec  $M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$ , ont été préparés par Enilza et al, une étude théorique a été réalisée sur l'ensemble des complexes en utilisant la méthode DFT afin de confirmer leurs structures [63].

Un nouveau complexe d'argent (I) avec le l-tryptophane a été synthétisé par Marcos. A et al. Le composé est caractérisé par les méthodes spectroscopiques, une étude DFT a été réalisée sur ce complexe afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure. Les analyses IR et RMN indiquent une coordination des ions tryptophanes à l'ion Ag (I) via l'azote du groupe  $\text{NH}_2$  et également par l'oxygène du groupe carboxylique [64].

### VIII.5 - Complexes des métaux de transition avec les bases azotées

La présence de cycle pyrimidine et imidazole dans les bases puriques fournit des sites de liaisons potentiels pour les ions métalliques.

#### a- Les complexes à la guanine

La coordination de la guanine à l'atome central se fait soit par les atomes d'azote seulement ou par les atomes d'azote et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle.

Des complexes de type  $[M(\text{Gua})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  où ( $M = \text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ; Gua = guanine neutre) ont été synthétisés par Chester M. Mikulski et al dans un milieu légèrement basique. Des analyses, IR et RMN indiquent la géométrie tétraédrique de ces composés.

Un complexe avec le Cu(II) et la guanine a été préparé par Md. Sohel Rana, l'étude de ce composé a montré que la guanine est coordonnée de manière bidentate avec les atomes N et O à l'atome central. Une étude électrochimique a été effectuée également pour ce complexe afin de déterminer les espèces redox dans la solution du complexe [65]. Par ailleurs, un autre complexe avec le nickel et la guanine de formule  $[\text{Ni}(\text{Gua})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé, la structure de ce composé a été étudiée par diffraction des rayons X, cette dernière indique que la coordination métal-ligand se fait par l'azote N7 du nucléotide [66].

#### b- Les complexes à l'adénine

Généralement l'adénine est liée de manière monodentate à travers les atomes d'azotes N3, N7 ou N9 pour donner des complexes mononucléaires, la géométrie de ces composés est variable, la plus fréquente obtenue avec ce mode de coordination est la pyramide à base carrée.

Les exemples de complexes de cuivre avec l'adénine coordonnés avec le N9 à pH=8 sont;  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{ade})_2] \text{H}_2\text{O}$ , où dien = bis (2-aminoéthyl) amine et  $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{ade})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , où tren = tris (2-aminoéthyl) amine [67, 68].

L'adénine peut aussi se coordiner avec l'atome d'azote N3 comme dans le cas de complexe suivant:  $[\text{Cu}(\text{N-benzyl-IDA})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})] \text{H}_2\text{O}$ , (N-benzyl-IDA = N-benzyl-iminodiacétate) [69].

Le complexe avec le vanadium V(III) de formule  $\{\text{H}_2[\text{VCl}_2(\text{Ad}^+)\text{O}]\}_x$  a été isolé en phase solide, l'état d'oxydation des ions vanadium est +3. La coordination de V(III) par la molécule d'adénine dans la phase solide a été confirmée par des mesures spectrales [70].

Beringhelli et son équipe ont préparé une série de complexes avec l'adénine de formule générale  $[\text{ML}_n\text{Cl}_2]$  ( $n = 1,2$ ) ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ) ( $L = \text{adénine}, \text{adénosine}$ ), les propriétés magnétiques, électroniques et vibrationnelles ont été étudiées. Il a été constaté que la symétrie du champ du ligand est celle d'un tétraèdre déformé, par ailleurs, la géométrie des composés de Ni, Cd, Hg et Cu est celle d'un octaèdre déformé [71].

### VIII.6 - Complexes mixtes des métaux de transition

Peu de travaux sont connus sur les complexes mixtes des métaux de transition avec les ligands; diméthylglyoxime, les acides aminés ou les bases azotées. Ce pendant Adkhis.A et al ont préparé, des complexes mixtes de cobalt de formule générale  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{HA})\text{X}]$  où Hdmg = monoanion de la diméthylglyoxime, HA= glycine, serine, cystéine ou cystine et X= Cl, Br, I ou SCN. Ces complexes ont été synthétisés et caractérisés par analyse élémentaire et les méthodes spectroscopiques (IR, UV- visible, RMN). Les résultats de ces analyses ont révélé une structure octaédrique pour l'ensemble des complexes [72].

Six nouveaux complexes de cuivre (II) avec la diméthylglyoxime, les acides aminés et les bases puriques de formule  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Ade})(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{Hdmg})(\text{Gua})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Val})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Arg})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{Glu})(\text{SCN})]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Trp})_2]$  avec (Val=valine, Arg=argenine et Glu= glutamique) ont été synthétisés. Les complexes ont été caractérisés avec différentes méthodes analytiques et spectroscopiques, les études ont montré que tous les complexes synthétisés ont une géométrie octaédrique. Une application biologique a été réalisée sur l'ensemble des ces complexes [73].

Deux complexes de Co(III) avec la  $\text{H}_2\text{dmg}$  et l'aniline (Ani) de formule  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br}_2)]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été synthétisés en

milieu basique et caractérisés par des techniques spectroscopique (IR et UV-visible) et diffraction des rayon X. Ces complexes ont une géométrie octaédrique, une étude théorique par DFT a été réalisée sur ces derniers afin de confirmer leur structure].

Des complexes mixtes de platine(II) avec des dérivés de purine ou de pyrimidine et d'imidazole ont été préparés et caractérisés par spectroscopie IR, Raman et électronique. Les composés de formule générale  $[PtL^1L^2Cl_2]$ , où  $L^1$  = adénine, guanine, hypoxanthine, cytosine ou 2-aminopyrimidine,  $L^2$  = *N*- méthylimidazole, *N*-éthyl-imidazole ou *N*-propylimidazole. Les complexes de platine(II) ont une structure plan carré avec des halogènes cis. Les bases dérivées de la purine ou de la pyrimidine et de l'imidazole se comportent comme des ligands monodentates coordonnés via le N (7) de la purine et le N (3) des dérivés de pyrimidine et d'imidazole [74].

D'autres complexes mixtes avec le thiouracile, l'adénine, les acides aminés et les ions métalliques Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II) et Cd (II) ont été préparés. Les structures des complexes sont de géométrie variable, octaédrique, tétraédrique et tétraédrique déformée. L'analyse thermogravimétrique (TG) des ces complexes a montré leur grande stabilité [75].

Par ailleurs, très peu de travaux ont été étudiés sur les complexes mixtes de fer avec la diméthylglyoxime et les acides aminés ou les bases puriques.

Ce sont les résultats de nos recherches bibliographiques qui nous ont incités dans notre travail à réunir les oximes avec les acides aminés ou les bases azotées ainsi que les halogènes afin de former des complexes mixtes plus stables tout en gardant les propriétés biologiques.

Notre choix s'est porté sur deux acides aminés (tyrosine et tryptophane) et deux bases puriques (guanine et adénine).

**Références bibliographiques**

- [1] M. Bruce, P. Ronaldo; *J.Inorg.Nucl. Chem*, 4 (1981) 425.
- [2] V. Khanolkar, D.Jahagirdar, D. Khanolkar; *J. Inorg. Nucl. Chem*, (1973) 35, 931.
- [3] A.Werner, A. Miolati anorg; *Chem*, 4 (1893)1393. 395. :
- [4] J. Michael, H. Hammud, A. Kbbani. G. J. McManus, A. M. Ghannoum, M. S. Masoud ;  
*J Chem Crystallogr*, 39 (2009) 853-863.
- [5] T. M. Ross, S. M. Nevill, D. S. Innes; D. R. Turner, B. Moubaraki, Murray K. S;  
*The Royal Society of Chemistry Dalton Trans*, 7 (2010) 149-159
- [6] S. Hercberg, La carence en fer en Nutrition Humaine. Editions  
*Médicales Internationales*, Lavoisier (1988) : 250 p. 2. GALAN P
- [7] D. A. Ibrahim, A. M. Elmetwally; *Eur J. Med.Chem*, 45 (2010) 1158-1166.
- [8] Y. Richter, B. Fischer; *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, 22 (2003) 57-1780.
- [9] A. J. Jeevagan, S.A. John; *Analytical. Biochemistry*, 424 (2012) 21-26.
- [10] K. Burger, I. Ruff, F. Ruff; *J. Inorg. Nucl. Chem*, (1965) 179–190.
- [11] A. Chakravorty; *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (1974) 1-46.
- [12] Ibrahim D A, Elmetwally A M; *Eur J. Med.Chem*, 45 (2010) 1158-1166.
- [13] G. Hihar, M.Satoh. T. Uchida, F. Ohtsuki, H. Miyamae; *Solid State Ionic*, 172  
(2004) 221-223.
- [14] M Erdem-Tuncmen, F. Karipcin; *J Inclus Phenom and Macrocy Chem*, 77 (2012)  
95-104
- [15] O. Berradj, A. Adkhis, H. Bougherra, G. Bruno, F. Michaud; *JournalMolecular  
Structure*, 1131 (2017) 266-274.
- [16] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega; V. Baron. *J. Chem. Phys*, (2002)117.
- [17] A. Tail, E. Lien, M. Mc, T. Kwaja; *Med. Chem*, 27(1984) 236.
- [18] S. Birsen, B. O; *Atas, Transi. Met. Chemist*, 31 (2006) 56.
- [19] M. S. Surenda Babu, P. G. Krishna, K. H. Reddy, G. H. Philip; *Ind. J.  
Chem*, 47(2008)1661-1665.
- [20] E. Coropceanu, L. Croitor, M. Gdaniec, B. Wicher, F. Fonar; *Inorganica Chimica  
Acta*, 362 (2009) 362.
- [21] S. Xu-Jie, X. Li-Ping, Ru-Ren Xu; *Acta Cryst*, 61 (2005) 1185-1187.
- [22] Jean Delaunay; *Biochimie*, Numero d'édition, 6060 (1988).
- [23] S. Weinman, P. Méhul; *Biochimie Dunod Paris*, (2000) 2-13.
- [24] J. Bodiguel, N. Bros; *Chimie Organique. 17 éme édition, Dunod,Paris* , (2004) 576-582.

- [25] J. Ramsey, Patrick, J. Hillas, Paul.F, Fitzpatrick; *Journal of Biological Chemistry*, 271(1996) 24395–24400
- [26] M. Ledochowski, B. Widner, C. Murr; B. Sperner-Unterweger, D. Fuchs; *Scandinavian Journal of Gastroenterology*, 36 (2001) 367-71.
- [27] J.E. Courtois, R. Perles, *Précis de Chimie Biologique, Tome II Masson et C<sup>ie</sup> Paris- VI*, 12 (1972).
- [28] D.M Aktovic-Calogovic, K. Sancovic; *Acta Crystallogr. Sect: Cryst. Struct, Commun*,55 (1999) 467.
- [29] D. Chàquesillo-Lazart, M. Brandi, I. Garcia- Santos, J. M. Gonzales-Pérez, A. C. J. N. Gutiérrez; *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (2008) 1241-1256.
- [30] A. L Crumbliss, G. Winkelmne; *Handbook of Microbial Iron Celates.Press New York*, (1991).
- [31] S.M. Carter, F.H. Clews; *J. Phys.Chem*, 125 (1984) 1880.
- [32] G. Plazanet, M. Lamache; *Electrochem. Acta*, 26 (1981) 45.
- [33] A. M. Albrecht-Gary, A.L. Crumbliss, A. Sigel, H. Sigel; *Marcel Dekkar*, 35 (1998) 239.
- [34] Z. Cunlin, Y. Huiqionq, T. Nshiumi, H.Qin, C. Conggui. *Food Research International*, 62 (2014) 637-643.
- [35] A.E Martell, W.F. Anderson, D.G. Badman. *Elsevier, New York*, (1981).
- [36] G. Cairo, F. Bernuzzi, S. Recalcati. *Genes Nutr*, ( 2006) 25- 39.
- [37] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn S.E. *Biologie végétale. De Boeck, Bruxelles*, (2000).
- [38] R. Crichton, Iron metabolism, *Chichester, West Sussex, Wiley* (2016).
- [39] M. Paoli, G. Dodson, R. C. Liddington, A. J. Wilkinson. *J. Mol. Bio,l* 271 (1997) 161-167.
- [40] M.S. Silberberg. *Chemistry, The molecular nature of Matter and Change*, 3<sup>e</sup> édition, (2009) 588-594.
- [41] P. Atkins, L. Jones, *Matieres, Molécules. Métamorphoses, Edition DE Boeck Université*, (2009).
- [42] T. L. Brown, H.Eugene LeMay, E. Bursten, C.J. Murphy. *The central Science, Pearson International Edition*, (2009).
- [43] Tretyakov, Yu.D, Martynenko, Yu.D, Grigoriev, A.N, Tsivadze, A.Yu. *Inorganic Chemistry, Khimiya: Moscow* (2001).
- [44] M. Mohan, M. Kumar. *Polyherdon*, 4(1984) 1929-1939.

- [45] H. Hartkamp, Z. Fresenius. *Anal. Chem*, 19 (1960) 178.
- [46] A. Akbar, S. F. Livingstone. *Coord Chem Rev*, 13 (1974) 101-103.
- [47] H. Seigel. *Metal ions in biological systems*, New York (1973).
- [48] B. Kramos, A. Kovacs. *Journal of Molecular Structure*, 867 (2008) 1-4.
- [49] X. Duanjun, G. Jianming, X. Liang, L. Keli, X. Yuanzhi. *Polyhedron*, 28 (2009) 4065-4071.
- [50] NP. Kumar, M. Bera, AM. Da Costa-Ferreira, A. Paduan-Filho, R. Debashis. *Polyhedron*, 28 (2009) 4061-4071.
- [51] M. Jaworska, G. Stopa, Z. Stasicka. *Nitric Oxide*, 23 (2010) 227-233.
- [52] R. Mayilmurugan, M. Sankaralingam, E. Suresh, M. Palaniandavar. *Journal Homepage*, 39 (2010) 9611-9625
- [53] T. L. Simandi, L. I. Simandi. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (1999) 4529.
- [54] AA. Osunlaja, NP. Ndahi, JA. Ameh; *African Journal of Biotechnology*, 8 (2009) 4-11
- [55] AA. Osunlaja, NP. Ndahi, JA. Ameh, A. Adetoro; *Research Journal of Applied Sciences*.
- [56] Y. Ohasi, Y. Sasada; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 50 (1977) 1710.
- [57] T. Megyes, Z. Mai, G. Schubert, T. Grósz, L. I. Simándi, T. Radnai; *Inorganica. Chimica. Acta* 359 (2006) 2329-2336
- [58] K. Majumder, S. Bhattachara; *Polyhedron*, 18 (1999) 3669-3673.
- [59] H.Zineddine, M.Aso, R.Panossian, M.Guiliano, D.Benlian; *Journal of Molecular Structure*, 192 (1989) 95-106.
- [60] M. S. El- Ezaby, J.M. Al-Hassan, N. F. Eweiss, F. Al-Massaad; *Revue canadienne de chimie*, 57 (1979)104-112
- [61] W. Garzón-Rodriguez, A. K. Yatsimirsky, C. G. Glabe; *Lettres de Chimie Bioorganique et Médicinal*, 9 (1999) 2243-2248.
- [62] N. Tidjani- Rahmouni, NH Bensiradj, S. Djebar, O. Benali-Baitich,; *Journal of Molecular Structure*, 1075 (2014) 254-263.
- [63] E. Mello, A. Carina, S. Carvalho, A de Paula Cardoso, A. Siqueira; *J. of Physical Chemistry*, 13 (2009) 845-51.
- [64] M. A. Carvalho, F. Bergamini, R. Enoque, F. de Paiva *Journal ofMolecular Structure* 1031 (2013) 125–131
- [65] Md .Sohel, Rana. Mohammad, Arifur. Rahman, A. M. Shafiqul Alam; *Electrochemistry* (2014)7.

- [66] P. De Meester, D. ML Goodgame, A.C. Skapski, B.T. Forgeron; *Biochimica et Biophysica Acta*, 340 (1974) 113-115.
- [67] H. Sakaguchi, H. Anzai, K. Furuhata, H. Ogura, Y. Litaha, T. Sakaguchi, T. Fujita; *Chem Pharm Bull*, 26 (1978) 2465.
- [68] A. Matzotto, DA. Ciccarese, G. Clement, J. Valle; *Chem Soc Dalton Trans* (1995) 1461-1468
- [69] E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, R. Carballo, A. Castine iras; *Inorg Chim Acta*, 339 (2002) 160
- [70] K. Bukietyńska, K. Krot-Łacina; *Plyhedron*, 20 (2001) 2353-2361.
- [71] T. Beringhelli, H. Freni, F. Morazzoni, P. Romiti, R. Servida; *Spectrochimica Acta*, 37(1981) 763-771.
- [72] A. Adkhis, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, A. Kadri, M. A. Khan, G. Bouet; *Syn and Reac in Org and Met-Org Chem*; 33 (2003) 35-50.
- [73] H. Bougherra, O. Berradj, A. Adkhis, T. Amrouche; *JournalMolecular Structure*, (2019) 268-279.
- [74] I. A. Efimenko, A. P. Kurbakova, Z. D. Matovic, G. Ponticelli, *Transition Metal Chemistry*; 19 (1994) 640 – 642.
- [75] M. S. Masoud, A. M. Ramadan, G. M. El-Ashry; *Thermochimica Acta*, 551 (2013) 164-174.

# *Chapitre II*

## ***PARTIE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE***

## I- Introduction

Dans cette partie, nous avons mis en évidence une méthode d'optimisation de la complexation, après nous avons défini le protocole qui nous a permis de synthétiser les complexes. Après, nous avons décrit les méthodes; physicochimiques, spectroscopiques, électrochimiques suivies d'une étude thermogravimétrique pour caractériser les complexes synthétisés. Une étude théorique par DFT (théorie de la densité fonctionnelle) a été décrite pour confirmer la structure des complexes. Au final nous avons décrit la méthode de piégeage des radicaux DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) afin de montrer les propriétés antioxydantes des complexes préparés.

## II- Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands

Pour optimiser la complexation entre le métal et les ligands, une étude spectroscopique (UV-visible) a été réalisée afin de déterminer le rapport molaire  $M/L_1/L_2$  ( $M=Fe$ ,  $L_1=H_2dmg$  et  $L_2=guanine$ ) nécessaire pour la synthèse des complexes. Pour cela, des solutions ont été préparées, celles des ligands de  $H_2dmg$  à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'éthanol, de la guanine à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'eau et des solutions aqueuses de sel métallique  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  à des concentrations  $0,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Nous avons mélangé dans une cuve en quartz, 2 mL de la solution de  $H_2dmg$  avec 1mL de la solution de la guanine, puis analysé par spectroscopie UV-visible, ensuite nous avons introduit les solutions de sel préparées précédemment l'une après l'autre, après chaque ajout une analyse UV-visible a été réalisée.

## III- Effet du temps sur la complexation

Une analyse spectroscopique par UV-visible a été réalisée sur un mélange  $M/L_1/L_2$ , du rapport molaire 1/2/1 préparé dans le mélange eau - éthanol, les spectres d'absorption ont été enregistrés toutes les 10 mn pendant 1heure.

## IV- Dispositif de synthèse des complexes

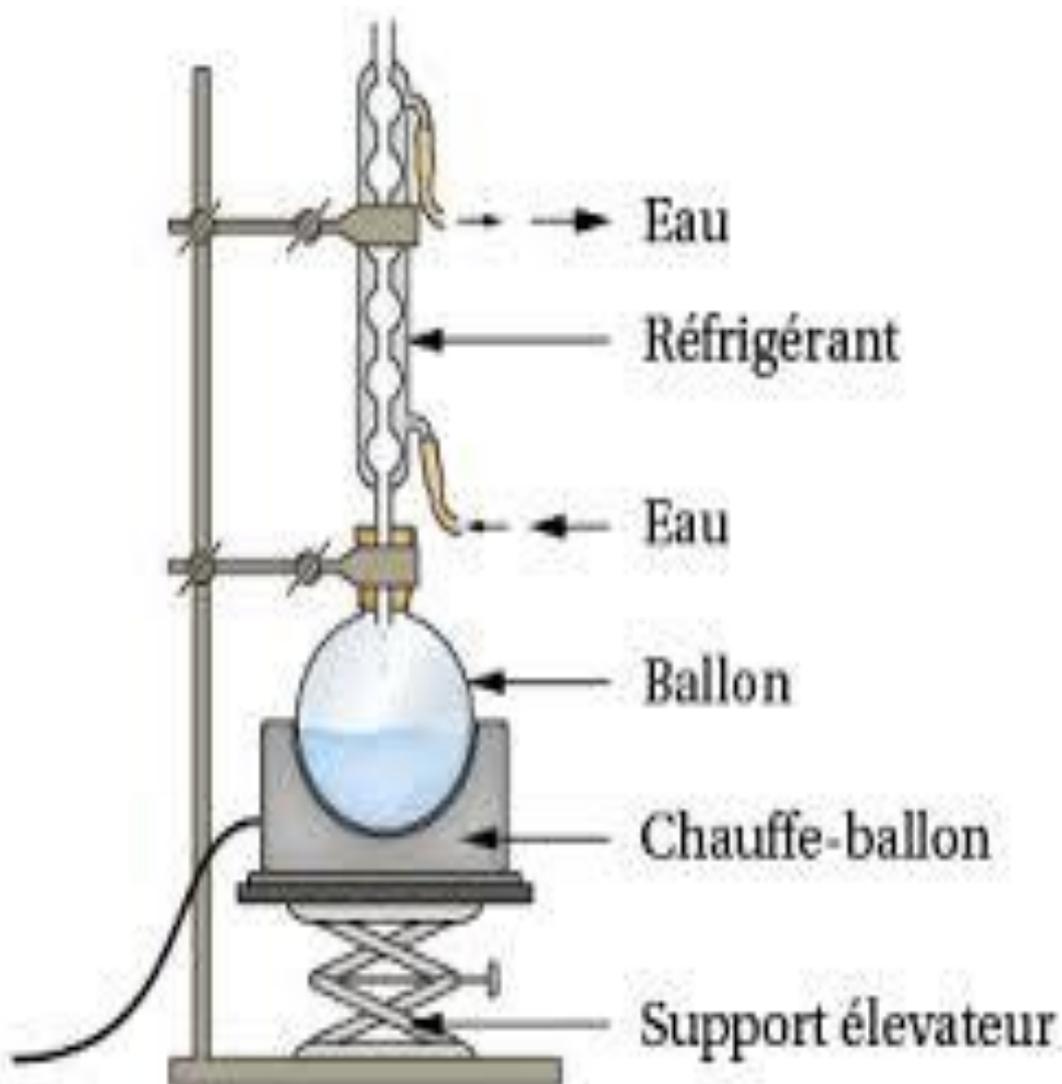
La synthèse des complexes a été réalisée à l'aide d'un montage à reflux (figure14) qui est constitué de:

- Un réfrigérant.

- Un ballon à fond rond avec un barreau magnétique.
- Une plaque chauffante avec agitation magnétique.

### Principe d'un montage à reflux

Le montage à reflux permet de réaliser des réactions à température constante sans perdre de solvants ni de réactifs. Le réfrigérant a pour rôle de condenser les vapeurs qui s'échappent du mélange réactionnel évitant ainsi les pertes des réactifs et des produits lors de la synthèse.



**Figure 14:** Le montage à reflux.

## V- Caractérisation des complexes

La caractérisation des différents complexes a été réalisée en utilisant diverses méthodes, analytiques (analyse élémentaire et conductimétrie), spectrales (IR et UV-visible), électrochimique suivie d'une étude thermogravimétrique.

### V.1- Méthodes analytiques

#### V.1.a- Analyse élémentaire

La micro analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et d'azote a été réalisée au service d'analyse et caractérisation CNRS de Poitiers (France).

#### V.1.b- Conductimétrie

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur un conductimètre de type Consort C 3030, préalablement étalonné par une solution de KCl ( $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) à T=25C.

Les mesures conductimétriques nous renseignent sur la nature électrolytique des composés synthétisés.

Les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Le passage de la conductivité spécifique  $\delta$  (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à la conductivité molaire, est réalisé à l'aide de la formule suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

$\Lambda_M$  : conductivité molaire exprimée en  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

$\delta$  : conductivité spécifique exprimée en  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  dont la valeur est affichée sur l'appareil.

$C_M$  : concentration des complexes dissous dans le DMSO prise égale à  $10^{-3}$  M. La réaction précédente devient  $\Lambda_M = \delta / 10^{-6}$

#### V.1.c - Point de fusion

Les points de fusion des complexes synthétisés ont été mesurés dans des tubes capillaires à l'aide d'un appareil de type MPM-H2.

### V.2- Méthodes spectrales

### V.2.a-Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des ligands et des complexes ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type BRUKER TENSOR 27 piloté par un micro-ordinateur, dans le domaine allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les produits synthétisés sont échantillonnés sur une surface en diamant. Les spectres IR représentent la transmittance (T) exprimée en (%) en fonction du nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### V.2.b- Spectrophotomètre d'absorption UV- Visible

Les spectres électroniques d'absorption des ligands et des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO à des concentrations de  $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ , les analyses ont été réalisées dans le domaine spectral 200 - 800 nm en utilisant des cuves en quartz de trajet optique approprié, introduites dans un spectrophotomètre UV-visible de marque thermo scientifique piloté par un micro-ordinateur.

Les spectres UV-Visible représentent graphiquement l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm).

## VI- Méthode électrochimique

L'étude par voltamétrie cyclique des ligands et des complexes correspondants a été effectuée dans une solution de  $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  dans le DMSO à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EGG-273A contrôlé par le logiciel Power-suite en utilisant du perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) de concentration  $10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$  comme électrolyte support.

### 1- Dispositif expérimental

La cellule électrochimique à double parois utilisée pour les mesures voltampérométriques est composée de trois électrodes:

- ✓ Electrode de travail : c'est une électrode à disque tournant en carbone vitreux d'une surface de  $2\text{ mm}^2$  : la vitesse de rotation est contrôlée par une unité d'asservissement de type CTV 101 T.
- ✓ Contre électrode (électrode auxiliaire) : elle est constituée d'une plaque de platine de surface égale à  $1\text{ cm}^2$ .

- ✓ Electrode de référence : les potentiels appliqués à l'électrode de travail sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) plongée dans une allonge terminée par un verre fritté rempli d'une solution de l'électrolyte support.

## 2- Le principe

La voltampérométrie cyclique consiste à balayer une zone de potentiel dans les deux sens du potentiel d'équilibre, le domaine étudié est compris entre  $-1,4$  V et  $+1,4$  V. La vitesse de balayage des potentiels étant de  $100$  mV/s.

Une courbe intensité potentiel  $I = f(E)$  est enregistrée, le tracé est appelé voltampérogramme ou voltammogramme.

## VII- Analyse thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrie a été effectuée à l'aide d'un appareil de type NETZSCH STA 409 PC/PG, réalisée au moyen d'un four à moufle. Les conditions opératoires utilisées sont les suivants :

- ✓ Intervalle de température entre  $20$  et  $600$  °C.
- ✓ Vitesse de chauffage  $10$  °C.
- ✓ Masse des échantillons prélevée est  $100$  mg.

## VIII- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été développée en deux temps; en 1964 par Hohenberg, et en 1965 par Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles de la seule densité électronique.

Avant les années 90, le concept de la DFT était considéré comme une simple référence dans les manuels de la chimie quantique. Par la suite, cette théorie a connu sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de chimie bio-inorganique ont vu le jour.

Au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques.

L'intérêt de cette théorie réside dans le fait qu'elle permet de modéliser des systèmes relativement complexes (molécules de grande taille) avec une précision excellente. Elle est devenue ces dernières années un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques, des systèmes physiques et chimiques.

Dans notre présent travail, les calculs théoriques par la technique computationnelle DFT ont été effectués dans le but d'optimiser la géométrie des complexes et d'expliquer leurs propriétés spectroscopiques. Cette théorie utilise la méthode hybride à trois paramètres de Becke et la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) associée à l'utilisation du logiciel ORCA v4 qui s'est avéré très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques.

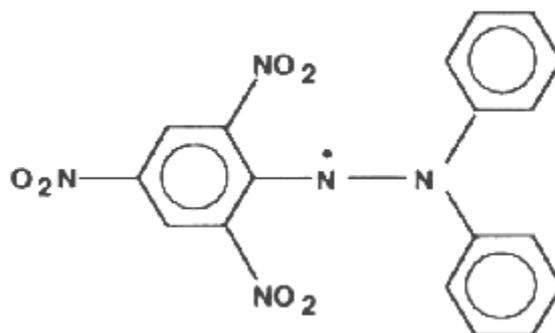
Elle permet également de fournir une bonne description des réactions pour les complexes des métaux de transitions.

## **IX- Activité antioxydante**

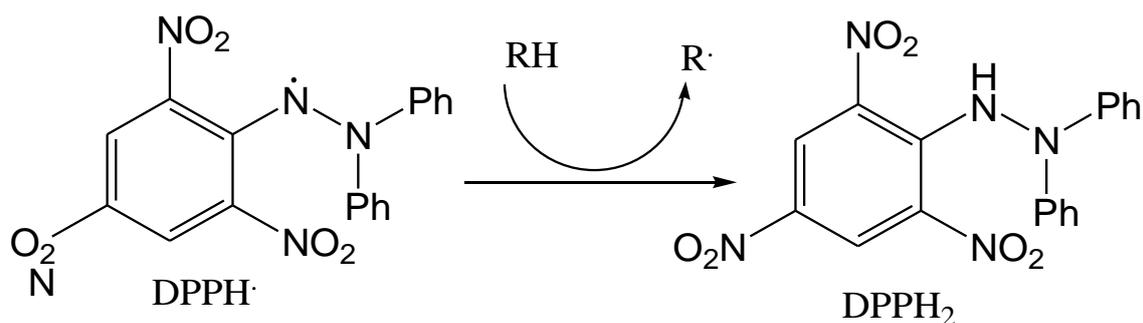
L'activité antioxydante d'un composé correspond à sa capacité de résister à l'oxydation. Les antioxydants les plus connus sont le  $\beta$ -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E). Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer in vitro l'activité antioxydante par piégeage de radicaux différents.

### **IX.1- Principe**

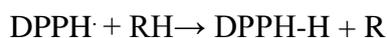
Le composé 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH $\cdot$ ) est l'un des premiers radicaux libres utilisés pour étudier l'activité antioxydante des composés phénoliques, il possède un électron libre (non apparié) sur un atome du pont d'azote (figure 15). A cause de cette délocalisation, les molécules du radical ne forment pas des dimères, alors le DPPH reste dans sa forme monomère relativement stable à température ambiante. La délocalisation provoque aussi la couleur mauve caractéristique de la solution de DPPH. La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration mauve qui est due à une recombinaison des radicaux DPPH $\cdot$ , mesurable par spectrophotométrie à 517nm dans le DMSO. La réduction du radical par un donneur d'hydrogène (RH) conduit à la formation de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazole (DPPH $_2$ ) de couleur jaune selon le mécanisme réactionnel indiqué sur la figure 16.



**Figure 15 :** Structure du radical libre DPPH· (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle)



**Figure 16:** Réduction du radical DPPH·



Le passage de la forme radicalaire (DPPH·) à la forme réduite (DPPH<sub>2</sub>) s'accompagne d'une diminution de l'absorbance qui s'exprime en tant qu'activité antioxydante ou l'inhibition des radicaux libres en pourcentage (RSA %) en utilisant la formule suivante :

$$\text{RSA (\%)} = [(\text{Ac} - \text{As})/\text{Ac}] \times 100$$

Ac: Absorbance du DPPH à t<sub>0</sub>

As : Absorbance de l'échantillon

## IX.2- Protocol expérimental

Le pouvoir antioxydant des complexes a été évalué par la méthode du DPPH qui est une méthode facile à réaliser par un simple procédé spectrophotométrique, les étapes suivies pour réaliser cette étude sont :

- Préparation d'une solution de DPPH (4mg) dans 100 mL de DMSO conservée à l'abri de la lumière afin d'éviter la décoloration du DPPH.
- Préparation des solutions des trois complexes avec la guanine et la tyrosine à des concentrations 0,1, 0,05, 0,025 et 0,0125, 0,00625, 0,003125, 0,0015625 mol /L .
- A un volume de 40  $\mu$ L de chaque solution du complexe, 2 ml d'une solution du radical DPPH ont été ajoutés.
- Les tubes sont placés dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 mn. Une analyse par spectroscopie électronique d'absorption (UV-visible) a été effectuée pour chaque solution.
- Les résultats sont comparés à ceux d'antioxydant de référence qui est l'acide ascorbique (A.A).

## X- Synthèse des complexes

Les complexes mixtes synthétisés avec l'ion métallique  $Fe^{+3}$  on été préparés à partir d'un sel métallique  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ou  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et deux ligands,  $H_2dmg$  ligand principal et une base azotée (guanine, adénine) ou un acide aminé (tyrosine, tryptophane) ligand secondaire dans un rapport molaire 1:2:1.

### X.1- Complexes avec la guanine (complexe 1, complexe 2 et complexe 3)

Les trois complexes avec la guanine ont été synthétisés par un même procédé expérimental. A une solution éthanolique du sel métallique de chlorure de fer  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (2.7 g: 10 m mol) ou de nitrate de fer  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (4.04 g: 10 m mol), de la diméthylglyoxime ( $H_2dmg$ ) (2.32 g: 20 m mol), préalablement dissout dans l'éthanol a été ajoutée. Après quelques minute de réaction, (1.51g: 10 mmol) de la guanine dissoute dans l'eau en milieu basique à chaud ont été additionnés au mélange réactionnel. Au final, des solutions aqueuses de NaBr (10 m mol: 1.02 g) ou KI (10 m mol: 1.66 g) sont additionnées aux solutions contenant des ions nitrates. Le mélange obtenue est laissé sous agitation magnétique à température 60°C. Après 4h de réaction nous avons obtenu un produit brun, ce dernier est filtré, lavé et séché à l'air libre.

---

### **X.2- Complexes avec l'adénine (complexe 4, complexe 5 et complexe 6)**

Au mélange réactionnel contenant du chlorure de fer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.7 g: 10 mmol) et  $\text{H}_2\text{dmg}$  (2.32 g:10 m mol) nous avons ajouté (10 m mol: 1.33 g) d'adénine. A un autre mélange comportant  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4.04g, 10 mmol) et  $\text{H}_2\text{dmg}$  (2.32 g ,20 mmol) nous avons additionné (10 m mol: 2.32 g) d'adénine et (1.02g:10 m mol) de sel NaBr ou (1.66 g:10 m mol) KI dissous dans 10 ml d'eau distillée. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à  $T= 60\text{ }^\circ\text{C}$ . Au bout de 3 heures, une solution marron est obtenue, cet dernière est filtrée, lavée et séchée à l'air libre.

### **X.3- Complexes avec la tyrosine (complexe 7, complexe 8 et complexe 9)**

(10 mmol, 1.8 g) de la tyrosine sont dissoutes dans l'eau. Cette solution est additionnée au mélange éthanolique de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.7 g: 10 m mol) ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4.04 g: 10 m mol) et  $\text{H}_2\text{dmg}$  (2.32 g: 20 m mol). A ces mélanges, sont additionnés des solutions aqueuses de NaBr ou de KI dans les solutions de nitrate de fer. Au bout de 6heures de réaction, un précipité marron foncé est obtenu, ce dernier est filtré, lavé est séché à l'air libre.

### **X.4- Complexes avec le tryptophane (complexe 10, complexe 11 et complexe 12)**

Nous avons effectué le même mode opératoire que pour les réactions précédentes en mettant le tryptophane (10 m mol: 2.03 g ) à la place de la tyrosine. A la fin, nous avons obtenu une poudre marron clair.

# *Chapitre III*

## ***RESULTATS ET DISCUSSION***

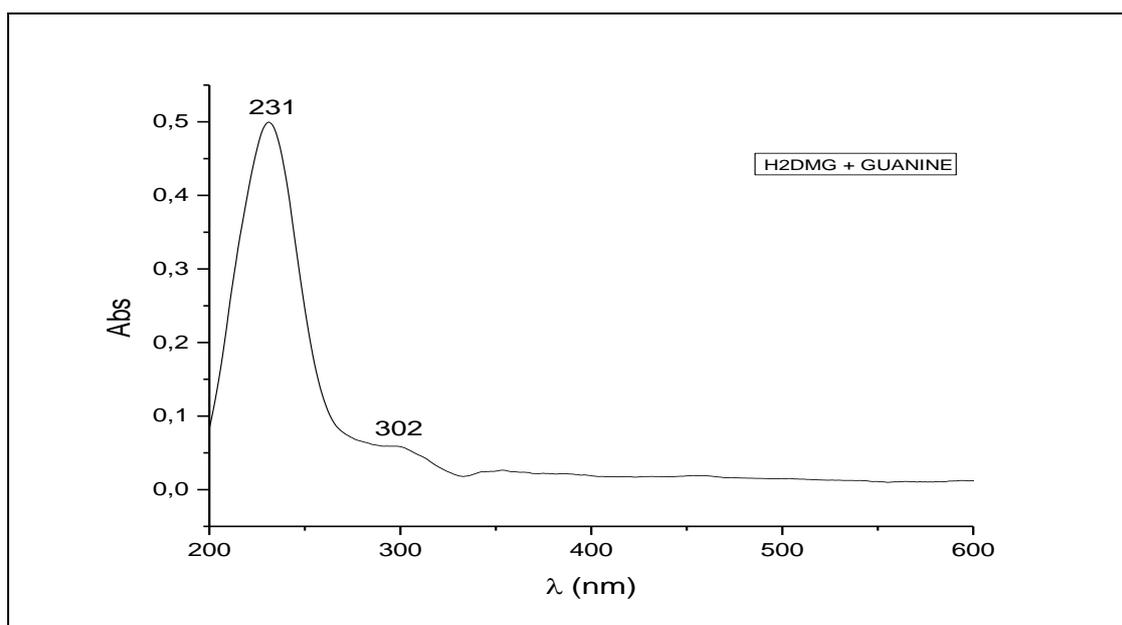
## I- Introduction

Tout au long de ce chapitre nous avons exploité les résultats des différentes techniques d'analyses afin d'obtenir des informations sur les structures des différents complexes synthétisés.

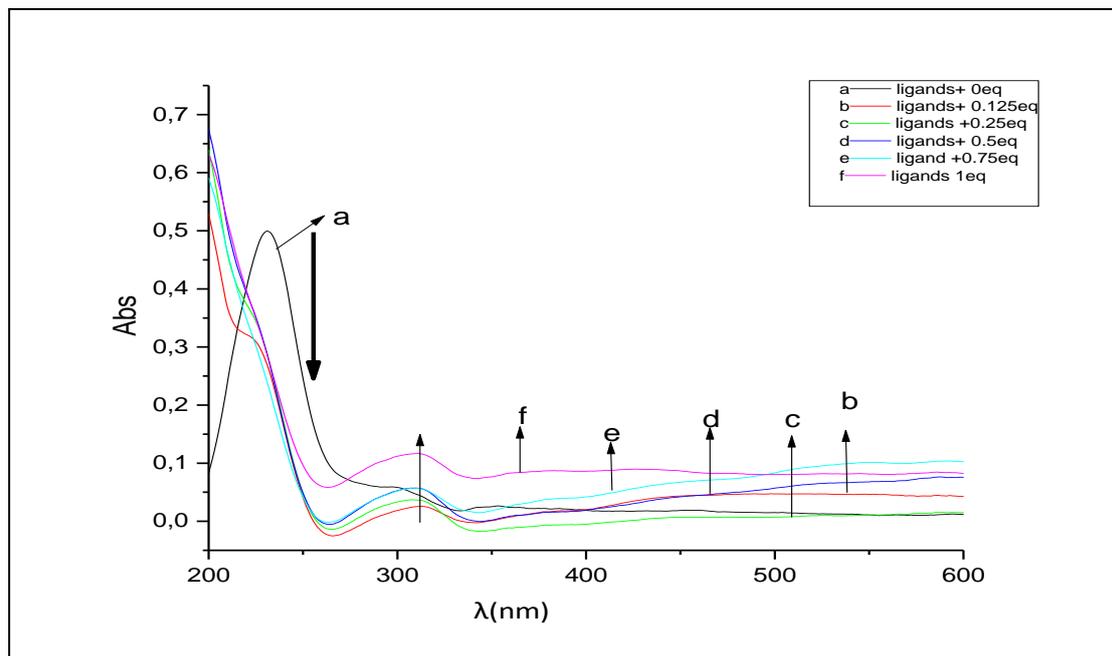
## II- Optimisation de la complexation

### II.1 - Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands

Les spectres d'absorption des ligands libres, de H<sub>2</sub>dmg et de la guanine (représentés dans l'annexe en figure 1 et 2) et du mélange H<sub>2</sub>dmg-guanine (2:1) ont été réalisés. Dans le spectre d'absorption du mélange H<sub>2</sub>dmg-guanine (figure17), deux bandes ont été observées ; une bande intense avec une longueur d'onde située autour de 231nm et une autre à 302 nm sont attribuées à la transition  $\pi - \pi^*$ . L'addition d'une solution de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O à une solution de H<sub>2</sub>dmg-guanine (2:1) (10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) dans l'éthanol-eau induit à des modifications dans le spectre d'absorption. Nous avons observé un fort effet hypochrome sur la bande de longueur d'onde égale à 231 nm (Figure 18, courbes a à f) et la bande autour de 302 nm a subi un effet hyperchrome.



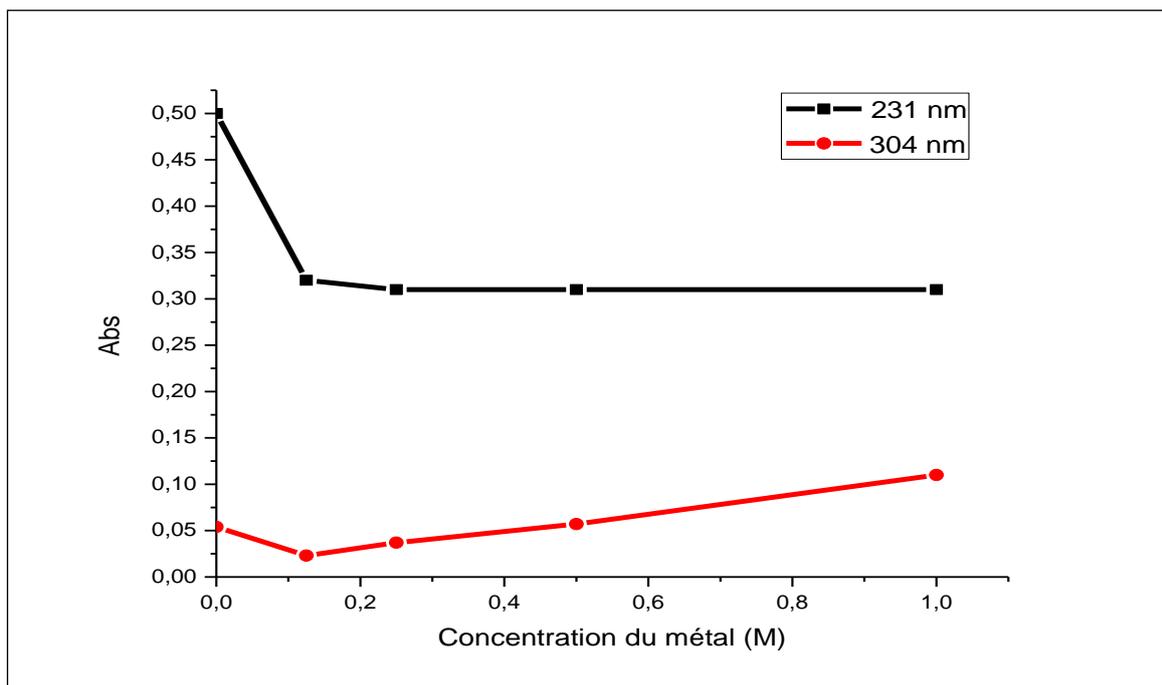
**Figure 17** Spectre d'absorption des ligands H<sub>2</sub>dmg-guanine (2:1) (10<sup>-5</sup>M)



**Figure 18:** Spectre d'absorption des ligands ( $10^{-5}$  M) dans l'éthanol en l'absence et présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

## II.2 - Effet de la concentration du métal sur l'absorbance des ligands

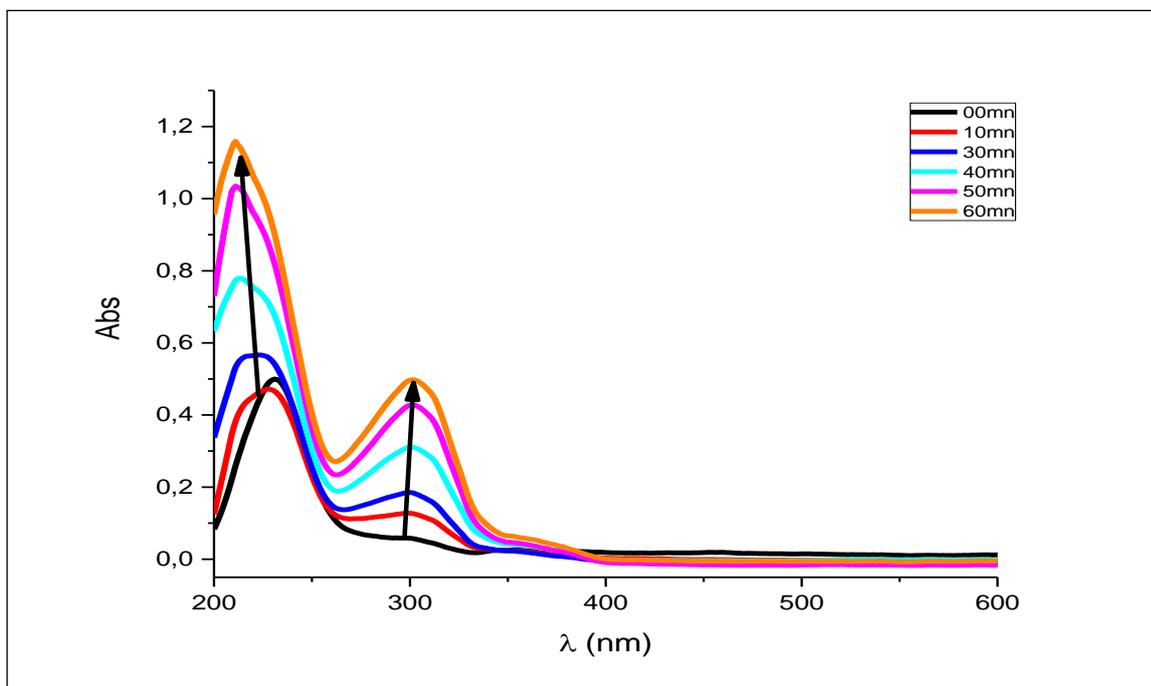
L'absorbance a été analysée en fonction de la concentration du cation métallique. La forme du spectre d'absorption présenté sur la figure 19 varie fortement en présence du cation. L'absorbance a été enregistrée à deux longueurs d'onde différentes afin d'obtenir un maximum d'informations. La courbe de la longueur d'onde de 302 nm représente une diminution d'absorbance en fonction de la variation du rapport molaire métal /ligands, un palier est atteint à partir d'un rapport équimolaire métal / guanine et de 2 équivalents de  $\text{H}_2\text{dmg}$ . La courbe de longueur d'onde égale à 302 nm montre une augmentation de l'absorbance qui se stabilise à partir du même rapport molaire.



**Figure 19:** Variation de l'absorbance en fonction du rapport 0/1, 0.25/1, 0.5/1, 1/1, 2/1 aux longueurs d'onde 231 nm et 302 nm.

### II .3 - Effet du temps sur la complexation

Les spectres de la figure 20 montrent l'effet du facteur temps sur la coordination métal (1eq) –ligands ( $H_2dmg$ -guanine) (2:1éq)). On observe un effet hyperchromique sur les bandes de longueur d'onde de 231nm et 302 nm. Ce qui confirme l'augmentation de l'absorbance en fonction du temps.



**Figure 20:** Variation de l'absorbance du mélange métal- ligands (2.1.1) en fonction du temps.

### III- Propriétés analytiques et physico-chimiques des complexes

Les résultats analytiques et physico-chimiques des complexes synthétisés sont résumés dans les tableaux III.1 et III.2.

Les valeurs théoriques de l'analyse élémentaire sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, ceci confirme les formules théoriques proposées pour les composés synthétisés qui sont :  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2 \text{BX}] (\text{H}_2\text{O})_n$  ou  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2 \text{AX}] (\text{H}_2\text{O})_n$  avec ;

B : guanine ou adénine, A : tyrosine ou tryptophane, X : Cl, Br ou I.

Tous les complexes synthétisés à l'état solide sont stable à l'air et à température ambiante, leurs points de fusion sont supérieurs à 300°C. Les tests de solubilité sur l'ensemble des complexes révèlent qu'ils sont solubles dans le DMSO et DMF et insolubles dans l'eau et l'éthanol. La mesure de la conductivité des composés indique leur nature non électrolytique.

**Tableau III. 1** Résultats analytiques et propriétés physico-chimiques des complexes avec les bases puriques.

Composés	Couleur	Masse molaire (g/mol)	Rend (%)	T.F (C°)	Analyse élémentaire exp /Cal (%)			Conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
					C	H	N	
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Gua)Cl]6H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 1</i> )	Brun	577.66	45	>360	27.23 27.02	7.24 7.27	21.85 21.82	4.14
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>Gua]Br]4H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 2</i> )	Brun-roux	586.11	37	>360	26.57 26.63	4.02 4.09	21.2 21.5	4.28
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Gua)I]3H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 3</i> )	Brun	615.11	42	>360	25.94 25.38	3.37 3.57	20.04 20.49	5.27
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Ade)Cl]9H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 4</i> )	Brun	651.66	24	290	25.36 24.54	5.52 4.07	20.47 19.78	3.22
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Ade)Br]6H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 5</i> )	Brun	606.11	36	280	23.86 24.36	4.6 3.95	17.65 17.18	4.12
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Ade)I]5H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 6</i> )	Brun	634.11	43	300	15.99 16.48	6.55 5.20	12.91 11.85	4.36

**Tableau III. 2** Résultats analytiques et propriétés physico-chimiques des complexes avec les acides aminés.

Composés	Couleur	Masse molair (g/mol)	Rend (%)	T.F (C°)	Analyse élémentaire exp /Cal (%)			Conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
					C	H	N	
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Tyr)Cl]8H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 7</i> )	Brun	589.72	45	>360	21.76 21.49	5.59 6.37	11.76 10.21	4.00
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>Tyr]Br]3H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 8</i> )	Brun-roux	598.17	38	>360	20.56 22.34	4.29 5.16	10.94 9.64	5.76
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Tyr)I]H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 9</i> )	Brun-roux	627.17	48	>360	19.43 18.45	4.55 3.82	10.08 8.76	4.65
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Trp)Cl]5H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 10</i> )	Brun	555.47	35	>360	23.35 21.87	5.67 6.38	12.34 11.24	6.4
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Trp)Br]7H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 11</i> )	Brun-roux	636.37	26	340	20.54 21.05	5.01 4.56	10.45 9.23	3.6
<b>Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Trp)I]6H<sub>2</sub>O</b> ( <i>complexe 12</i> )	Brun	665.37	24	>360	18.54 19.45	5.21 4.76	8.25 9.13	6.4

#### IV - Caractérisation des ligands et des complexes

##### IV.1- Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est une méthode très utilisée dans l'identification des complexes. La comparaison des spectres infrarouges des ligands avec ceux des complexes correspondants nous permet d'identifier les sites de coordination.

Lors de la complexation, on observe des déplacements ou la disparition de certaines bandes relative au ligand. La coordination de l'ion métallique avec les ligands entraîne l'apparition de nouvelles bandes. Les principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des ligands et des complexes sont représentées dans les tableaux III.3, III.4 et III.5.

#### IV.1.1- Les spectres IR des complexes avec la guanine

Les spectres IR des complexes chloro et bromo sont présentés sur les figures 22 et 23, celui du complexe iodo est représenté dans l'annexe (figure 9). Les principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des ligands et celles des complexes avec la guanine sont représentées dans le tableau III.3.

L'analyse des spectres IR des ligands révèle les points suivants :

Le spectre de la diméthylglyoxime libre (annexe figure 8) montre une bande localisée à  $1447 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . La bande qui apparaît à  $1144 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation  $\nu(\text{N}-\text{O})$ , la fréquence de déformation  $\delta(\text{N}-\text{O})$  de la fonction oxime est observée à  $750 \text{ cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation de la liaison  $-\text{OH}$  est située à  $3205 \text{ cm}^{-1}$  [1]. Le spectre IR de la guanine illustré dans la figure 21 exhibe des bandes à  $3320 \text{ cm}^{-1}$  et  $3116 \text{ cm}^{-1}$  dues aux différents modes de vibration symétrique ( $\nu_a$ ) et asymétrique ( $\nu_s$ ) de  $\text{NH}_2$  respectivement, un fort dédoublement à  $1693 \text{ cm}^{-1}$  et  $1670 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'amide. Le spectre du ligand présente aussi des bandes de vibration à  $2991 \text{ cm}^{-1}$  et  $2900 \text{ cm}^{-1}$  dues aux groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$  [2].

**Tableau III.3** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des ligands et des complexes avec la guanine

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu_a(\text{NH})$ $\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu(\text{Fe}-\text{N})$
<b>H<sub>2</sub>dmg</b>	3205	-	-	-	1447	1144	750	-
<b>Guanine</b>		3320 3116	2991 2905	1693 1670	- -	- -	- -	- -
<b>Complexe 1</b>	-	3335 3115	2993 2904	1694 1669	1557	1208	776	509
<b>Complexe 2</b>	-	3335 3109	- 2903	1699 1661	1557	1206	772	506
<b>Complexe3</b>	-	3338 3112	2995 2902	1690 1667	1557	1208	779	503

L'examen des spectres IR des complexes en comparaison avec ceux des ligands correspondants nous a permis de relever les points suivants.

Le spectre de la guanine exhibe une bande d'intensité moyenne à  $3322\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est due à la fréquence de vibration d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)$ . Dans les spectres des complexes, cette bande s'est déplacée vers des grandes valeurs de nombres d'ondes observée dans le domaine  $3335\text{ cm}^{-1} - 3338\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement considérable de  $\nu(\text{NH}_2)$  indique clairement l'implication de  $\text{NH}_2$  dans la coordination avec le métal dans les trois complexes [3]. Une bande de forte intensité se traduisant par un dédoublement caractéristique de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la guanine libre, est observée à  $1693$  et  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est située, dans les spectres des complexes, dans les intervalles  $1690 - 1699\text{ cm}^{-1}$  et  $1661-1667\text{ cm}^{-1}$ . Ce faible déplacement observé par rapport à celle de la guanine indique que l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle ne participe pas à la coordination avec le métal [4].

L'apparition d'une nouvelle bande à  $3445\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450\text{ cm}^{-1}$  et à  $3465\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes chloro, bromo et iodo à la guanine, respectivement, est associée à la vibration  $\nu(\text{OH})$  des molécules d'eau d'hydratation [5, 6].

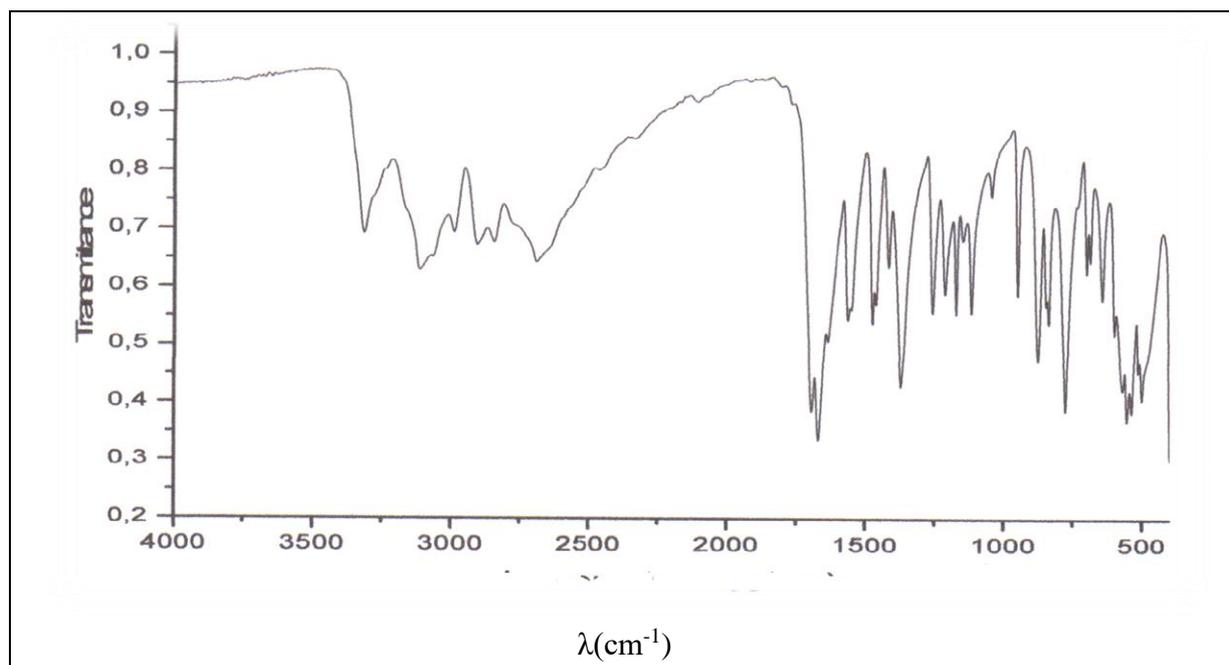
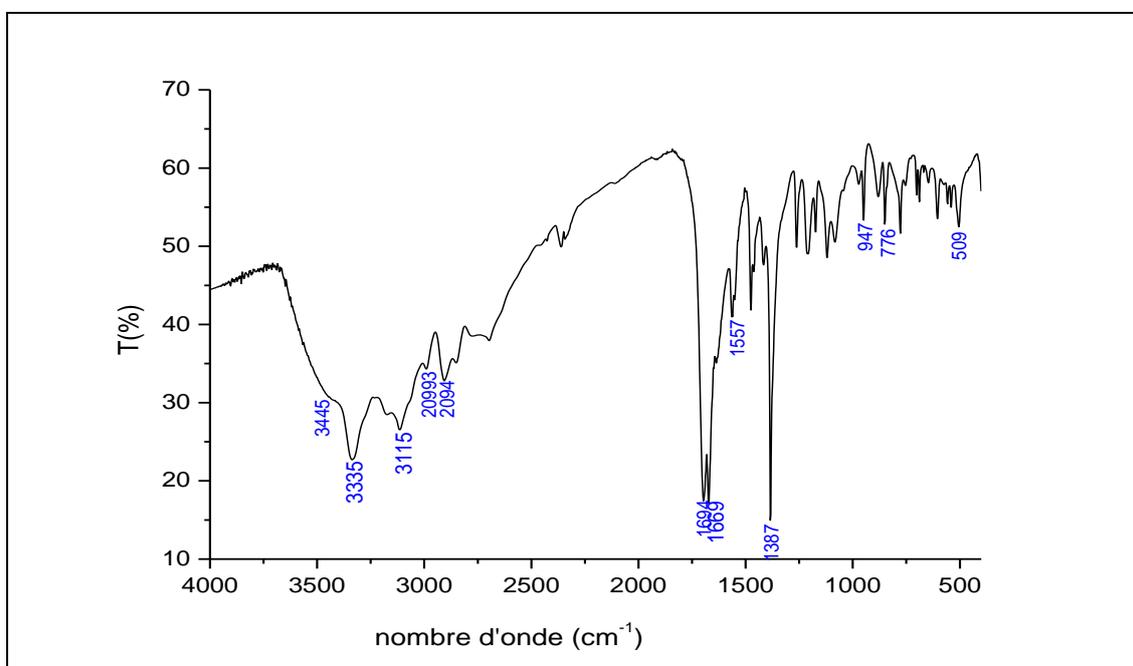
La bande correspondant à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de l'oxime observée dans  $\text{H}_2\text{dmg}$  à  $1447\text{ cm}^{-1}$  est décalée vers une fréquence plus élevée ( $1557\text{ cm}^{-1}$ ) dans les trois complexes, cela montre que la diméthylglyoxime est coordonnée à l'ion métallique par l'atome d'azote de l'oxime.

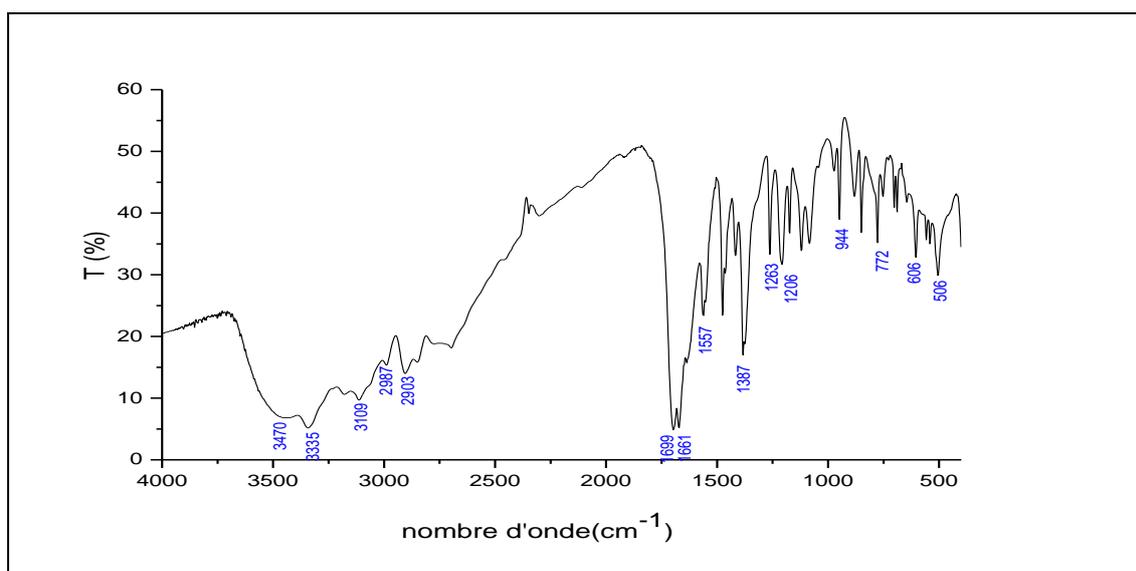
La bande située entre  $772\text{ cm}^{-1} - 779\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes est attribuée à la vibration de déformation  $\delta(\text{C} = \text{N}-\text{O})$  [7].

Un pic de forte intensité observé à  $1363\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{H}_2\text{dmg}$  est attribué à la déformation des groupes  $-\text{CH}_3$ , ce même pic est localisé dans la région de  $1378 - 1387\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des composés [8]. La vibration d'élongation caractéristique appartenant à  $\nu(\text{OH})$  de l'oxime est observée à  $3205\text{ cm}^{-1}$  dans la diméthylglyoxime, cette bande a disparu lors de la formation des complexes, ce qui indique la déprotonation de la liaison O-H après complexation [9].

Dans les spectres des complexes, chloro, bromo et iodo, il ya apparition de nouvelles bandes à  $509\text{ cm}^{-1}$ ,  $506\text{ cm}^{-1}$  et  $503\text{ cm}^{-1}$  respectivement, ces bandes sont dues aux vibrations  $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ , ce qui confirme la formation des complexes par des liaisons M-N. Ces bandes n'existaient pas dans les spectres des ligands [10].

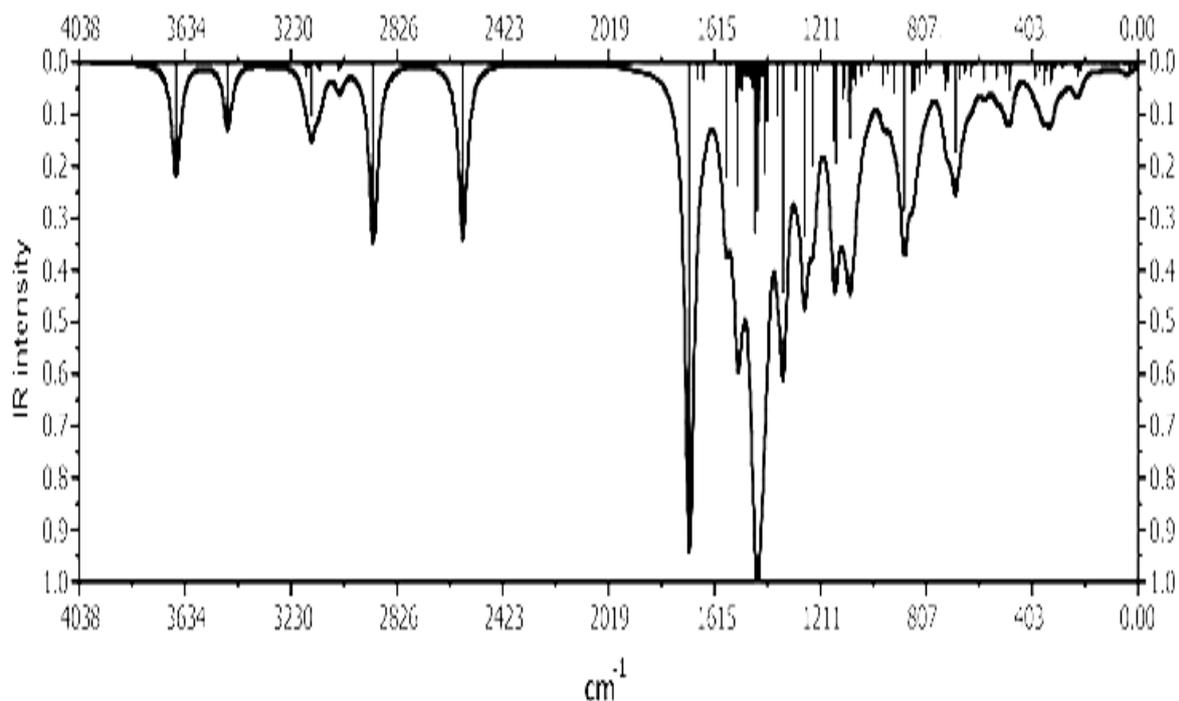
Nous constatons que la variation de la position de ces bandes suit l'ordre de la série:  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ .

**Figure 21:** Spectre IR de la guanine**Figure 22:** Spectre IR de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]_6\text{H}_2\text{O}$

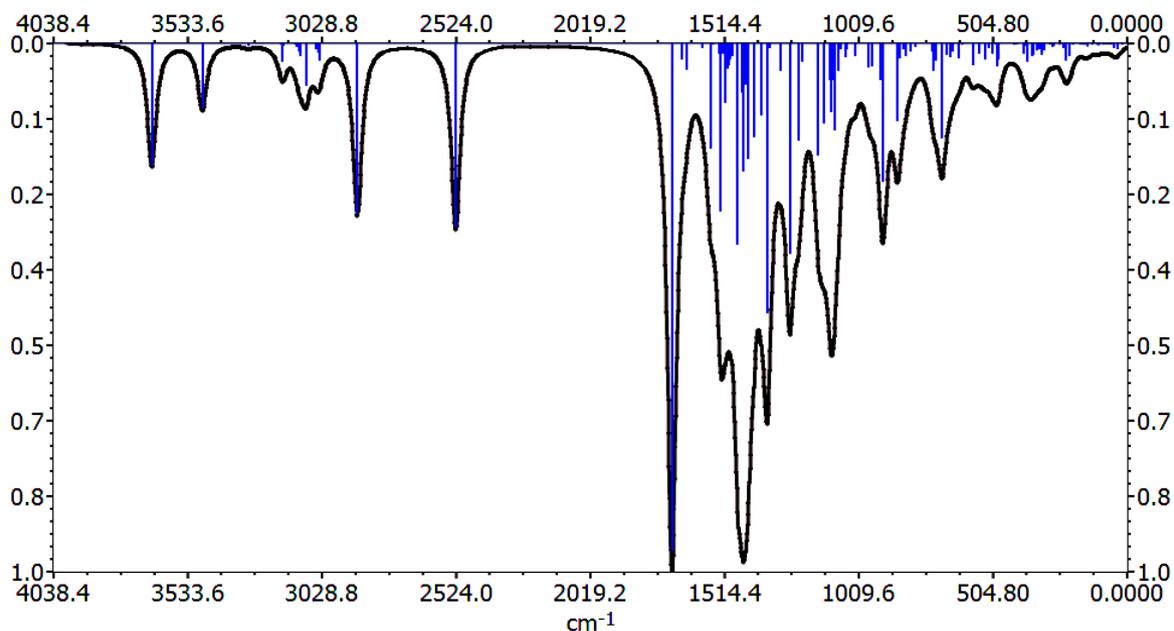


**Figure 23:** Spectre IR de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$

Parallèlement, les calculs théoriques effectués par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ont permis d'obtenir les fréquences de vibration compatibles à l'aide de la méthode des hybrides B3LYP. Pour illustrer cela, les spectres théoriques des complexes chloro, bromo avec la guanine sont représentés dans les figures 24 et 25 et celui du complexes iodo à la guanine est représenté dans l'annexe (figure 10).



**Figure 24:** Spectre IR théorique de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]6\text{H}_2\text{O}$



**Figure 25:** Spectre IR théorique de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$

#### IV.1.2- Les spectres IR des complexes avec l'adénine

Le spectre IR du complexe chloro à l'adénine est illustré dans les figures 27 et ceux des autres complexes sont représentés dans l'annexe (figure 11et12).

Les bandes caractéristiques de l'adénine (voir figure 26). sont;  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  et  $\nu_{\text{a}}(\text{NH}_2)$  à  $3286 \text{ cm}^{-1}$  et  $3114 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$  à  $1668 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1502 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  à  $1601 \text{ cm}^{-1}$  et vibration du cycle à  $1446 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau III.4** Principales bandes IR des ligands et des complexes avec l'adénine

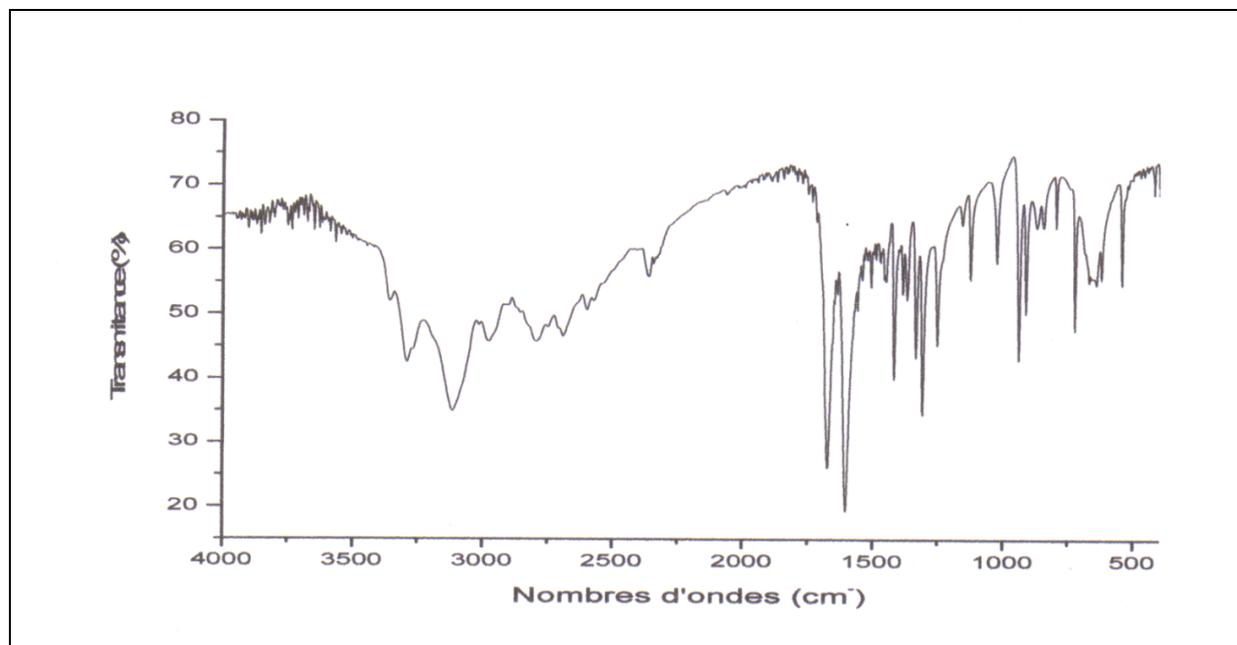
Complexes	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{S}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu(\text{Fe-N})$
<b>H<sub>2</sub>dmg</b>	3205	-	-	-	1447	1144	750	-
<b>Adenine</b>	-	3114	3286	1668	-	-	-	-
<b>Complexe4</b>	-	3158	3347	1671	1566	1254	790	544
<b>Complexe</b>	-	3177	3350	1671	1550	1220	790	525
<b>Complexe 6</b>	-	3155	3338	1671	1580	1253	752	520

Après comparaison entre les spectres IR des ligands et des complexes, nous avons constaté que les bandes correspondants à  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  et  $\delta(\text{NH}_2)$  dont les valeurs sont respectivement  $3286\text{ cm}^{-1}$ ,  $3114\text{ cm}^{-1}$  et  $1668$  dans l'adénine sont déplacées dans les spectres des complexes vers de grands nombres d'ondes, ce qui montre bien que l'adénine est coordonnée au métal par N de la fonction  $\text{NH}_2$  [11].

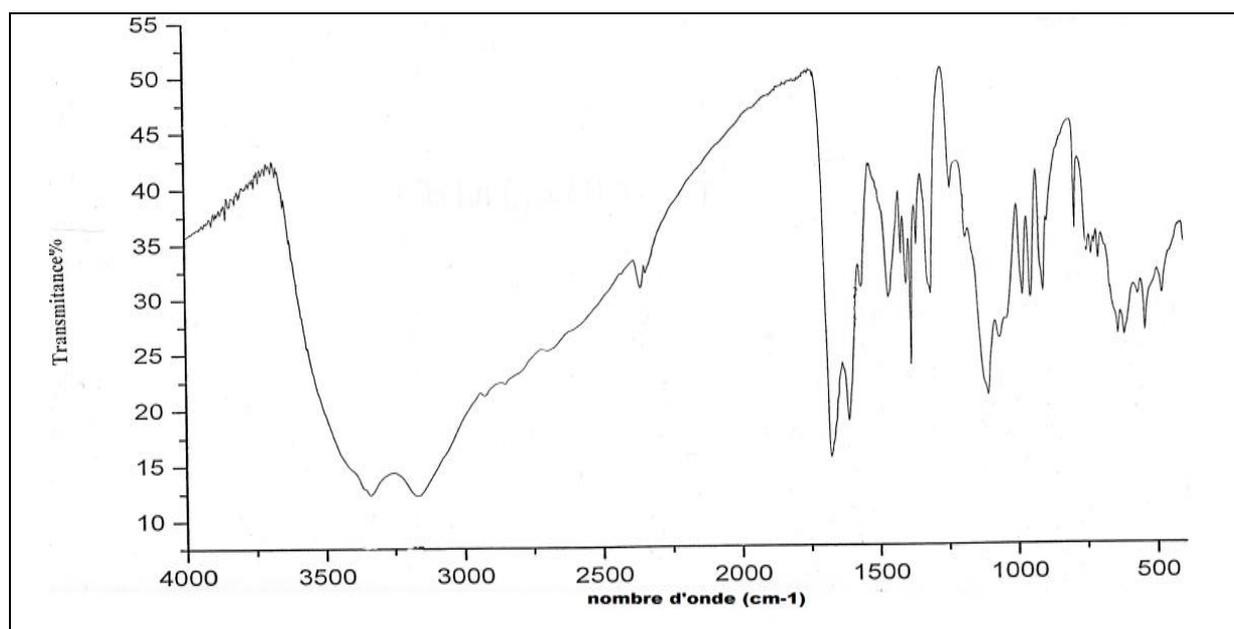
Le déplacement de la bande  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de l'oxime vers des nombres d'ondes aux alentours de  $1550\text{ cm}^{-1}$  permet de conclure que la  $\text{H}_2\text{dmg}$  est coordonnée à l'ion métallique par l'atome d'azote de l'oxime [12]. Par ailleurs il y a disparition de la bande de  $\nu(\text{OH})$  dans les spectres des complexes qui a été observée à  $3205\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{H}_2\text{dmg}$  libre, cela est causé par la déprotonation de la liaison O-H [13].

Une bande est observée dans les spectres des complexes aux environ de  $3340\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond à  $\nu(\text{OH})$  de l'eau d'hydratation.

L'apparition de nouvelles bandes dans les trois complexes à l'adénine à  $544\text{ cm}^{-1}$ ,  $525\text{ cm}^{-1}$ , et  $520\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, ces bandes sont absentes dans les spectres des ligands, sont attribuées à la coordination (Fe-N) [10].



**Figure 26:** Spectre IR de l'adénine



**Figure 27:** Spectre IR de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Ade})\text{Cl}]9\text{H}_2\text{O}$

#### IV.1.3- Les spectres IR des complexes avec la tyrosine et le tryptophane

Les spectres IR de la tyrosine, du tryptophane et des complexes correspondants sont illustrés dans l'annexe (figures 6, 7, 13, 14, 15, 16, 17 et 18).

Les spectres IR des acides aminés présentent des bandes localisées dans les régions  $3190 - 3133 \text{ cm}^{-1}$  et  $1611-1590 \text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations  $\nu(\text{NH}_3^+)$  et  $\delta(\text{NH}_3^+)$  respectivement. Ces valeurs attestent que la tyrosine et le tryptophane libres se trouvent sous forme zwitterionique [14].

Les valeurs de nombres d'ondes dans les domaines  $1365 - 1410 \text{ cm}^{-1}$  et  $1585-1665 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique impliquant le groupement carboxylique  $\text{COO}^-$  [15].

Les fréquences comprises entre  $2130 \text{ cm}^{-1}$  et  $2076 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N et les bandes de faible intensité dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  apparaissent dans la région  $2963 - 2934 \text{ cm}^{-1}$  [16].

L'examen des spectres des complexes des deux séries d'acides aminés en comparaison avec ceux des ligands a permis de relever les points suivants :

Dans les complexes formés avec la tyrosine et le tryptophane, les bandes  $\nu(\text{NH}_3^+)$  symétrique et asymétrique sont déplacées vers de plus grandes énergies dans la région  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600$

---

cm<sup>-1</sup> respectivement, le déplacement remarquable de ces bandes, indique clairement l'implication de -N de la fonction amine dans la coordination avec le métal dans les complexes avec les acides aminés [17].

Nous avons constaté un faible déplacement des bandes de vibrations  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  asymétrique et  $\nu(\text{COO}^-)$  symétrique dans les complexes à la tyrosine et au tryptophane, ceci indique que l'atome d'oxygène de la fonction carboxyle ne participe pas à la coordination avec le métal [18].

Le déplacement de la bande correspondant à  $\nu(\text{C} = \text{N})$  de l'oxime vers des énergies plus élevées (1500 cm<sup>-1</sup>) confirme également la coordination de la H<sub>2</sub>dmg au métal par l'atome d'azote de l'oxime.

La fréquence relative à la fonction hydroxyle -OH des molécules d'eau d'hydratation est observée aux alentours de 3400 cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, les bandes observées dans la région 772 -779 cm<sup>-1</sup> dans les complexes se sont déplacées vers de grands nombres d'onde, ces bandes sont attribuées aux vibrations de déformation  $\delta(\text{C} = \text{N}-\text{O})$  de H<sub>2</sub>dmg [19, 20].

Le pic observé vers 2900 cm<sup>-1</sup> est du probablement aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> observé déjà dans les spectres des ligands [21-23].

Des nouvelles bandes apparaissent dans les spectres des complexes entre 466 et 496 cm<sup>-1</sup>, qui n'existaient pas dans les spectres des ligands et sont attribuées à la liaison (Fe-N) [24].

On peut constater que la variation de la position de cette bande dans les différents complexes est en accord avec celui de l'électronégativité des halogènes : I < Br < Cl [25].

**Tableau III.5** Principales bandes IR des ligands et des complexes avec les acides aminés.

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$ $\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu(\text{Fe-N})$
<b>H<sub>2</sub>dmg</b>	3205	-	-	-	1447	1144	750	-
<b>Tyrosine</b>	-	3190 1611	1585	1364	-	-	-	-
<b>Tryptophane</b>	-	3033 1590	1665	1410	-	-	-	-
<b>Complexe7</b>	-	3207 1630	1589	1365	1504	1208	739	496
<b>Complexe8</b>	-	3214 1626	1588	1364	1506	1209	746	493
<b>Complexe 9</b>	-	3197 1625	1586	1366	1512	1208	739	487
<b>Complexe 10</b>	-	3208 1599	1670	1420	1500	1200	757	473
<b>Complexe 11</b>	-	3208 1595	1668	1420	1510	1200	751	466
<b>Complexe 12</b>	-	3202 1600	1658	1422	1515	1210	757	466

#### IV .2- Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes

La spectrophotométrie UV-visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion métallique dans les complexes. Les informations à propos de la symétrie locale de l'ion métallique sont obtenues par comparaison du spectre de ligand seul avec celui du complexe en présence de ce ligand après complexation.

Les spectres électroniques UV- visibles des ligands et des complexes mixtes de Fe (III) dans le DMSO ont été enregistrés entre 200 et 900 nm.

##### IV.2.1- Complexes avec la guanine et l'adénine

Les données électroniques des complexes avec la guanine et l'adénine sont regroupées dans le tableau III.6 et les spectres UV- visible des complexes chloro et bromo sont illustrés dans les

figures (28 et 29) et celui avec l'iodo et les complexes à l'adénine sont représentés dans l'annexe (figures 19, 21 et 22).

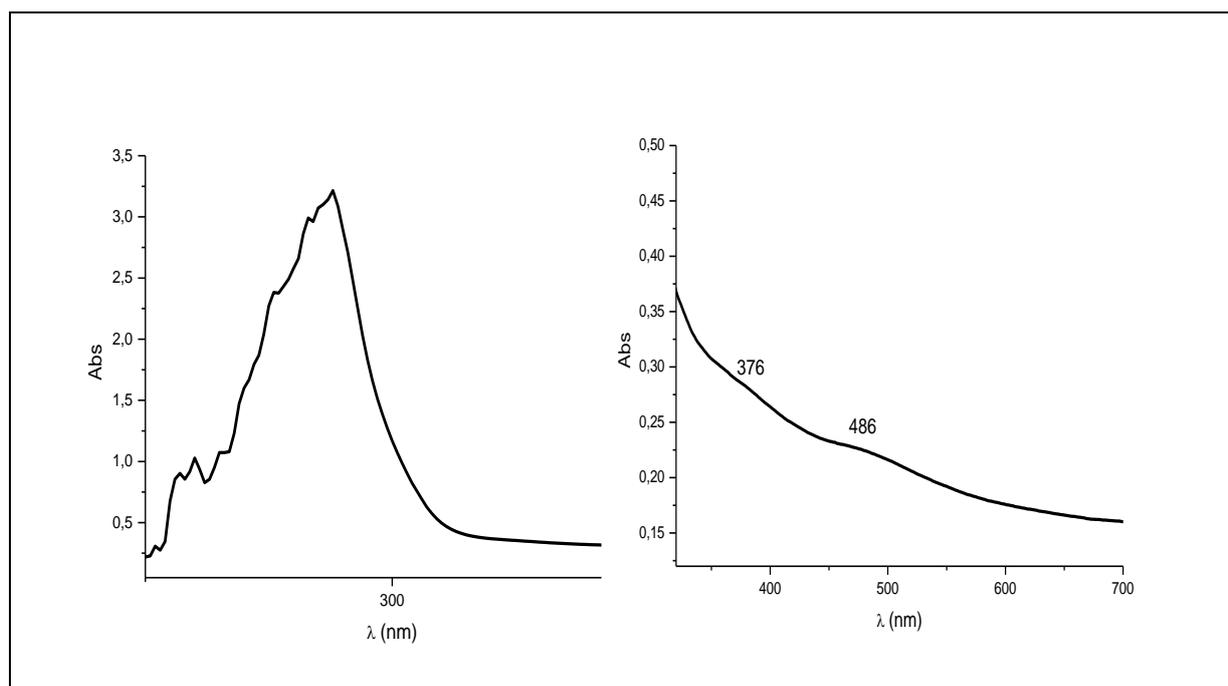
Les spectres d'absorption électronique de la diméthylglyoxime, de la guanine et de l'adénine (annexe figures 1, 2 et 3) montrent une forte bande à 227 nm, 273 nm et 286 nm respectivement, cette bande est due à la transition  $\pi - \pi^*$ .

**Tableau III.6** Résultats d'absorption électronique des ligands et des complexes avec les bases puriques.

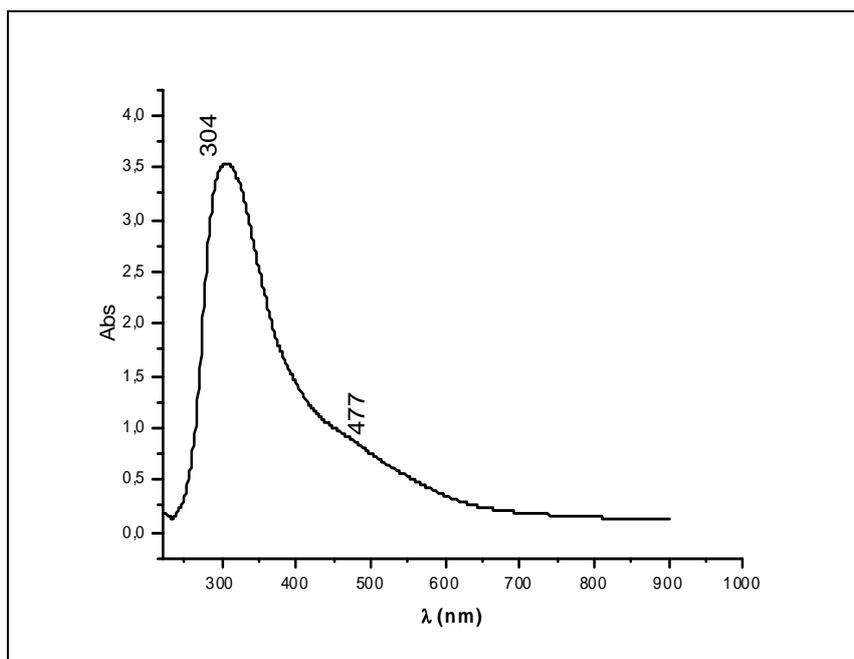
Complexes	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Transition électronique
<b>H<sub>2</sub>dmg</b>	227	44053	$\pi - \pi^*$
<b>Guanine</b>	313	31949	$\pi - \pi^*$
<b>Adénine</b>	273	33630	$\pi - \pi^*$
	286	34965	$\pi - \pi^*$
<b>Complexe 1</b>	289	34602	$\pi - \pi^*$
	376	26596	T.C. Cl $\rightarrow$ Fe(III)
	486	20576	Transition d-d
<b>Complexe 2</b>	304	32894	$\pi - \pi^*$
	328	30487	T.C. Br $\rightarrow$ Fe(III)
	477	20964	Transition d-d
<b>Complexe 3</b>	296	33784	$\pi - \pi^*$
	322	31056	T.C. I $\rightarrow$ Fe(III)
	356	28090	
	473	21141	Transition d-d
<b>Complexe 4</b>	260	38461	$\pi - \pi^*$
	381	26246	T.C. Cl $\rightarrow$ Fe(III)
	520	19230	Transition d-d
<b>Complexe 5</b>	289	34602	$\pi - \pi^*$
	317	31545	T.C. Br $\rightarrow$ Fe(III)
	460	21739	Transition d-d
<b>Complexe 6</b>	300	33333	$\pi - \pi^*$
	360	27777	T.C. I $\rightarrow$ Fe(III)
	500	20000	Transition d-d

Dans les spectres des complexes, cette bande est décalée vers des longueurs d'ondes plus élevées, ce qui confirme la présence des ligands dans les complexes. Les complexes chloro, bromo et iodo diméthylglyoximato Fe(III) à la guanine et à l'adénine présentent des spectres

similaires dans les régions UV et visibles, nous constatons dans chaque complexe la présence d'une bande dans l'intervalle 289-300 nm, cette dernière est due à la transition intra-ligands  $\pi - \pi^*$ . Par ailleurs, les spectres de tous les complexes exhibent une bande entre 318 et 376 nm attribuées à la transition de transfert de charge  $X \rightarrow \text{Fe (III)}$  ( $X = \text{Cl, Br ou I}$ ) [26]. Les valeurs des bandes de transition ligand  $\rightarrow$  métal données dans le tableau III.1 augmentent avec la croissance de l'électronégativité du ligand axial:  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$  [27]. Une bande large est observée dans le visible dans les spectres de chaque complexe entre 473 nm et 488 nm, cette bande attribuée à la transition (d-d) qui est une transition caractéristique d'une géométrie octaédrique [28, 29].

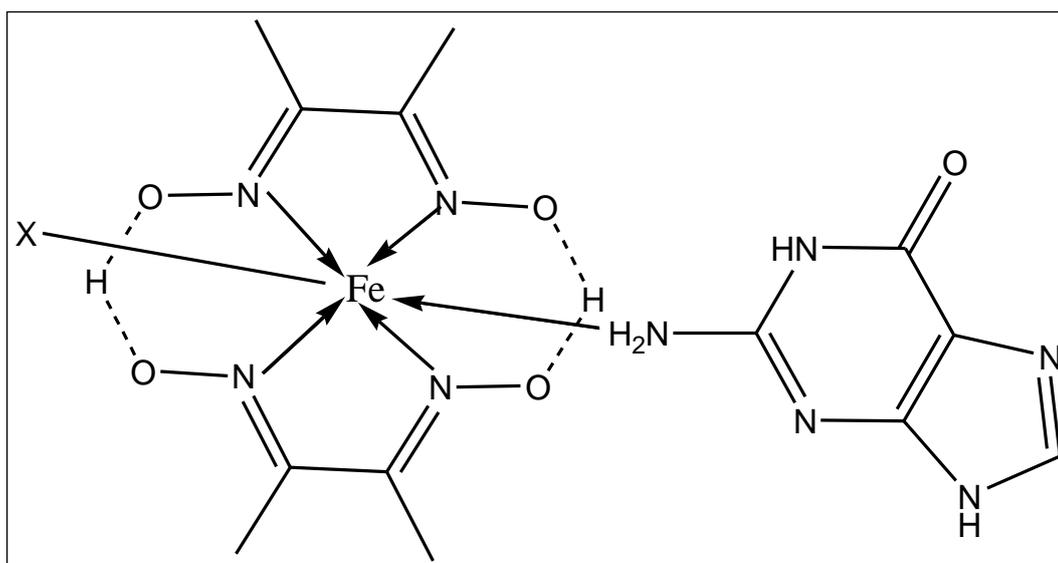


**Figure 28:** Spectre UV-visible de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]6\text{H}_2\text{O}$ .



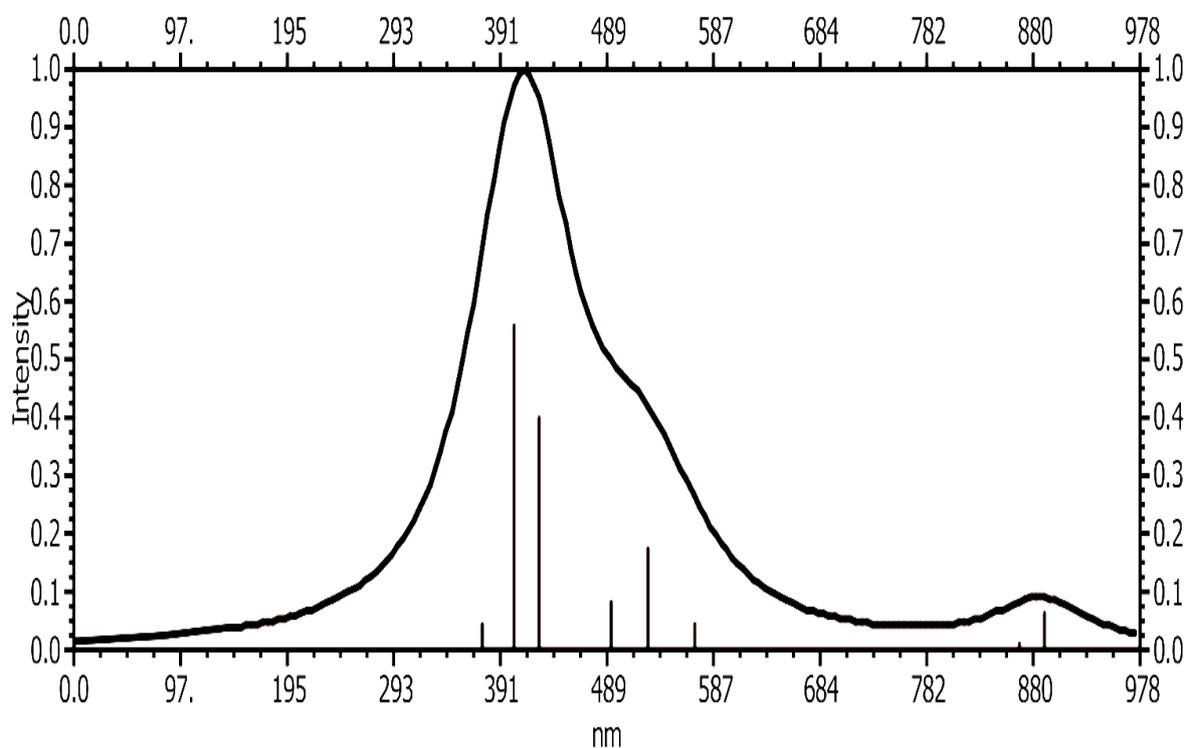
**Figure 29:** Spectre UV-visible de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats obtenus à partir de la spectrophotométrie UV- visible décrivent une structure pseudo-octaédrique pour tous les complexes du fer(III) (Figure 30) où les deux monoanions de la diméthylglyoxime sont dans le plan équatorial. La guanine ou l'adénine et X (halogénure) occupent les deux sites en coordination axiale.

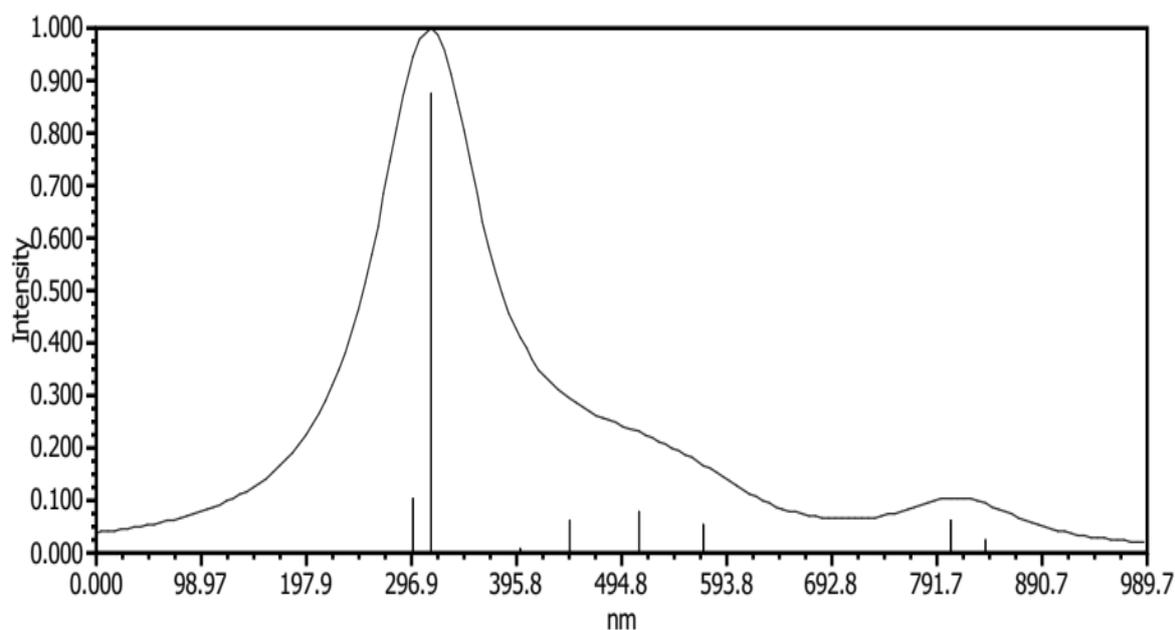


**Figure 30:** La structure proposée des complexes synthétisés.

L'absorption UV-visible calculée à partir de la DFT est en accord avec les résultats expérimentaux. Il est à noter que des études antérieures ont démontré la capacité de la méthode choisie et l'ensemble des bases de données de prédire assez raisonnablement les propriétés électroniques des complexes métalliques [30-34]. Nous constatons que le spectre d'absorption calculé du complexe chloro à la guanine (Figure 31) montre dans le domaine ultraviolet une bande autour de 360 nm due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , une autre bande située à 395 nm correspond au transfert de charge métal-ligand. Une bande apparaît dans le visible à 490 nm attribuée à la transition d-d. De même, dans les spectres d'absorption du bromo complexe à la guanine (voir l'annexe figure 20) et celui d'iodo à la guanine représenté dans la figures 32 nous constatons l'apparition des bandes dans l'UV attribuées à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , une autres au environ de 300 nm caractérise le transfère de charge L $\rightarrow$ M. Enfin une bande dans le visible attribuée à la transition d-d.



**Figure 31:** Spectre électronique théorique de Fe[(Hdmg)<sub>2</sub>(Gua)Cl]6H<sub>2</sub>O.



**Figure 32:** Spectre électronique théorique de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$ .

#### IV.2.2- Complexes avec la tyrosine et le tryptophane

Les résultats d'absorption électronique des complexes avec les acides aminés sont regroupés dans le tableau III.7.

Les spectres UV- visible des complexes avec la tyrosine et le tryptophane sont représentés dans l'annexe (figure 24, 25, 26, 27, 28 et 29).

La bande intense caractéristique de la transition  $\pi - \pi^*$  est signalée dans l'ultraviolet à 287 nm et 291 nm pour la tyrosine et le tryptophane (annexe figure 4 et 5), respectivement, cette bande s'est déplacée dans les spectres des complexes, chloro, bromo et iodo diméthylglyoximato Fe(III) vers de plus faibles longueurs d'ondes (280 – 286 nm), cela confirme la présence des ligands dans les complexes et que la liaison métal –ligand est de nature covalente [35].

Nous observons une bande dans l'ensemble des complexes entre 318 nm et 355 nm, cette bande est attribué à la transition de transfert de charge ligand–métal entre les ions halogénures et l'ion métallique. Une bande large apparait dans chaque complexe avec les acides aminés dans l'intervalle 450-530 nm, cette bande correspond à la transition d-d, elle est caractéristique d'une géométrie octaédrique.

**Tableau III.7** Résultats d'absorption électronique des ligands et des complexes avec les acides aminés.

Complexes	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Transition électronique
Tyrosine Tryptophane	265 291	37735 34364	$\pi - \pi^*$ $\pi - \pi^*$
Complexe 7	286 355 531	34965 28169 18832	$\pi - \pi^*$ T.C. Cl $\rightarrow$ Fe(III) Transition d-d
Complexe 8	281 343 521	35587 29154 19193	$\pi - \pi^*$ T.C. Br $\rightarrow$ Fe(III) Transition d-d
Complexe 9	284 318 466	35211 31446 21459	$\pi - \pi^*$ T.C. I $\rightarrow$ Fe(III) Transition d-d
Complexe 10	317 520	31545 19230	$\pi - \pi^*$ Transition d-d
Complexe 11	298 350 470	33557 28571 21276	$\pi - \pi^*$ T.C. Br $\rightarrow$ Fe(III) Transition d-d
Complexe 12	297 318 475	33670 31446 21052	$\pi - \pi^*$ T.C. I $\rightarrow$ Fe(III) Transition d-d

### IV.3- Comportement électrochimique des complexes

#### IV.3.1-Complexes avec les bases puriques

Le comportement électrochimiques des complexes avec les bases puriques sont illustrés dans le tableau III.8; le voltammogramme du complexe  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$  est représenté dans la figure 33, ceux des ligands sont représentés dans l'annexe (figure 31 et 32) et les voltammogrammes des complexes sont dans l'annexe (figures 33, 34, 35 et 36) .

Les profils électrochimiques des complexes et des ligands ont été étudiés dans le DMSO par voltammétrie cyclique dans le domaine de potentiel  $-1.4$  et  $+1.4$  V/ECS à température ambiante. Le voltammogramme cyclique de la diméthylglyoxime (annexe figure 30) montre un pic d'oxydation anodique à  $E_{pa} = +0.90$  V, ceux de la guanine et de l'adénine montrent des pics anodiques dont les valeurs de potentiel sont de  $0.82\text{V}$  et  $1.1\text{V}$ , respectivement, ces pics

correspondent à l'oxydation irréversible des ligands. Par ailleurs les deux ligands affichent des pics cathodiques irréversibles avec des valeurs de -0.66 V et -0.65 V respectivement.

**Tableau III.8** Résultats électrochimiques des complexes avec les bases puriques.

Complexes	Couple red/ox	Epc[V]	Epa[V]
<b>H<sub>2</sub>dmg</b>	H <sub>2</sub> dmg/Hdmg <sup>-</sup>	-	+0.90
<b>Guanine</b>	Gua/Gua <sup>-</sup>	-0.65	0.82
<b>Adenine</b>	Ade/Ade <sup>-</sup>	-	1.1
<b>Complexe 1</b>	Fe(III/II)	-0.75 -0.11	-0.52 +0.26
<b>Complexe 2</b>	Fe(III/II)	-0.70 -0.30	-0.58 +0.23
<b>Complexe 3</b>	Fe(III/II)	-0.72 -	-0.57 +0.57
<b>Complexe 4</b>	Fe(III/II)	-0.70 -	-0.53 -
<b>Complexe 5</b>	Fe(III/II)	-0.8 -	-0.52
<b>Complexe 6</b>	Fe(III/II)	-0.74 -	-0.61 -

La comparaison des voltammogrammes des complexes à ceux des ligands et des sels métalliques, confirme la présence des ligands et des cations métalliques dans les complexes.

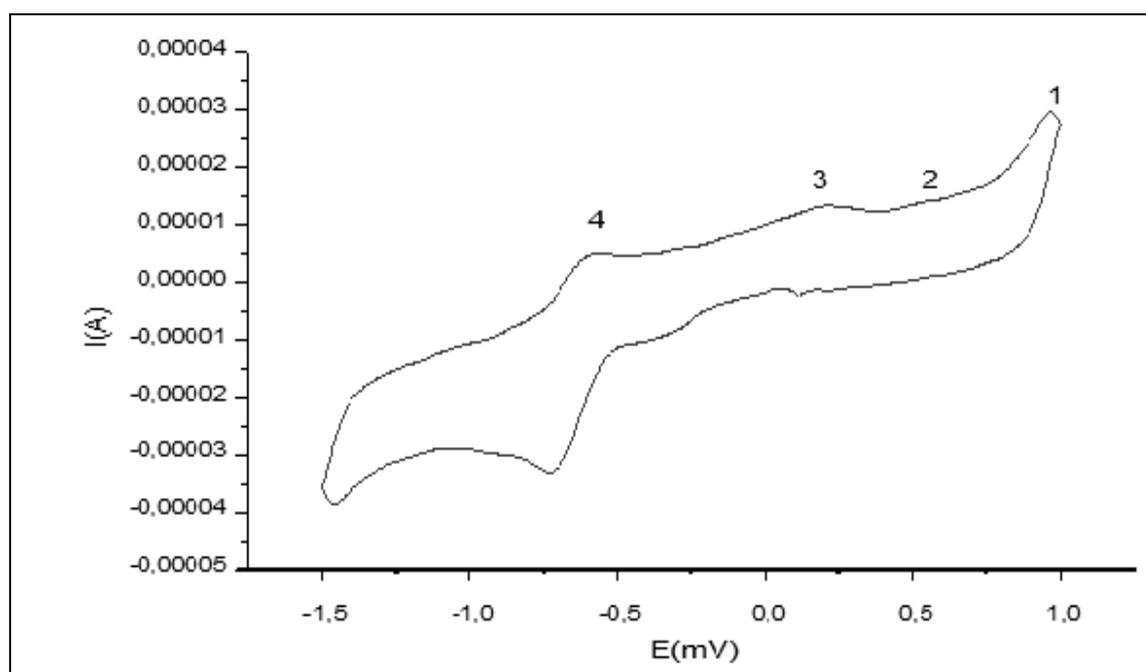
La réduction de l'ion central Fe(III) en Fe(II) dans les complexes est caractérisée par un transfert d'électron réversible. Le processus de réduction observé dans les complexes est attribué au couple Fe(III)/Fe(II) [36]. Cette réaction peut être expliquée par la rupture de la liaison Fe(III)-X durant la réduction des complexes [Fe(III)(Hdmg)<sub>2</sub>BX]. Ce phénomène se traduit probablement par la perte du ligand axial (X<sup>-</sup>), avec la formation d'un complexe pentacoordiné de Fe(II) sans la présence du ligand axial X<sup>-</sup>, ce processus de réduction est donné par la réaction suivante : [Fe(III)(Hdmg)<sub>2</sub>(B)X]<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → [Fe(II)(Hdmg)<sub>2</sub>(B)] + X<sup>-</sup> Avec ; X=Cl, Br ou I, B= Guanine ou adénine [37].

Les voltamogramme des complexes affichent des pics de moyenne intensité. Les potentiels des pics des complexes sont déplacés vers des valeurs plus négatives par rapport à celles observées pour les ligands. Ces valeurs sont le résultat de l'implication des ligands dans la formation des complexes.

Ainsi la densité électronique autour du métal augmente après complexation et implique la difficulté à réduire le métal central, et par conséquent la stabilité des complexes formés.

Par ailleurs, les voltamogrammes des complexes exhibent des pics de potentiel anodique aux environs de -1.32V, cette valeur de potentiel pourrait être due à l'oxydation des ligands adénine ou guanine.

Des processus d'oxydation sont apparus dans l'ensemble des voltamogrammes à des potentiels positifs, et ce dans la région de +0.9 V, ces valeurs peuvent être attribuées à l'oxydation de la fonction oxime dans les complexes.



**Figure 33:** Voltamogramme cyclique de  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$

### IV.3.2- Complexes avec les acides aminés

Les données électrochimiques des complexes avec la tyrosine sont regroupées dans le tableau III.9, les voltammogrammes des complexes chloro et bromo à la tyrosine sont dans les figures (34 et 35) et celui du complexes iodo à la tyrosine et représenté dans l'annexe (figure 38).

Le voltammogramme de la tyrosine, exhibe des pics de réduction et d'oxydation aux potentiels -0.67V et 0.88V respectivement [38].

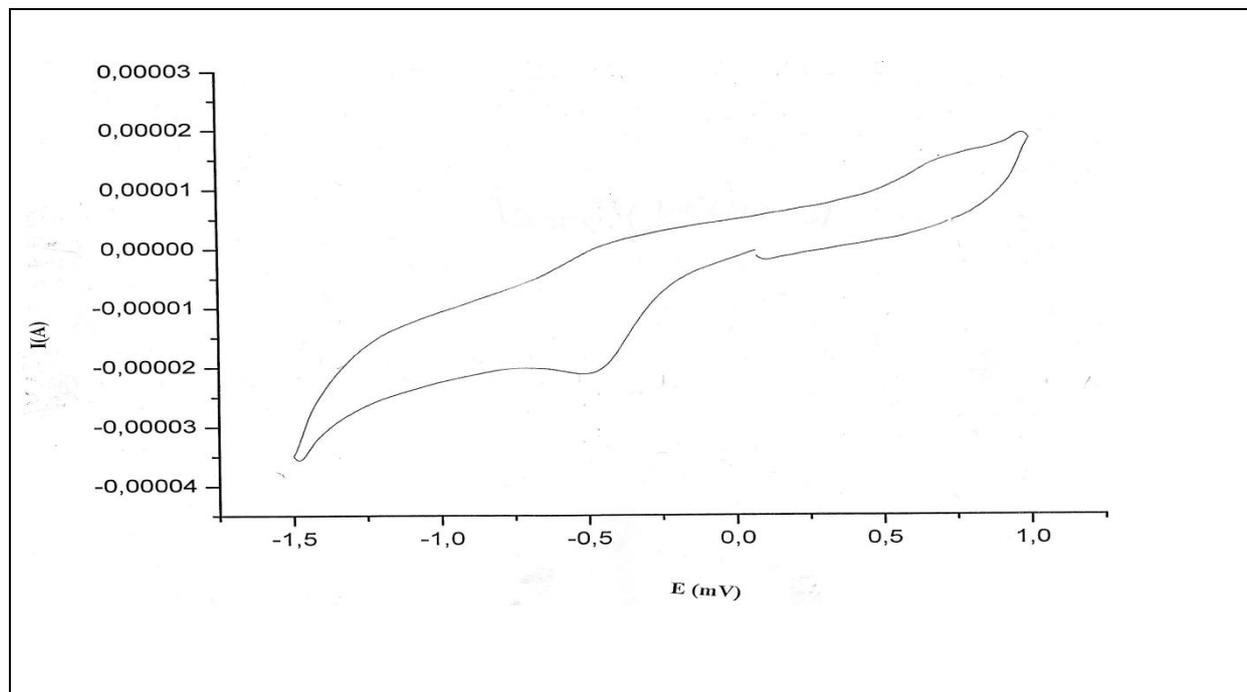
**Tableau III.9** : Résultats électrochimiques des complexes avec la tyrosine et le ligand.

Complexes	Couple red/ox	Epc[V]	Epa[V]
Tyrosine	Tyr/Tyr <sup>-</sup>	-0.67	0.88
Complexe 7	Fe(III/II)	-0.72 -	- +0.71
Complexe 8	Fe(III/II)	-0.50 -	0.67 -
Complexe 9	Fe(III/II)	-0.75 -	- 0.72

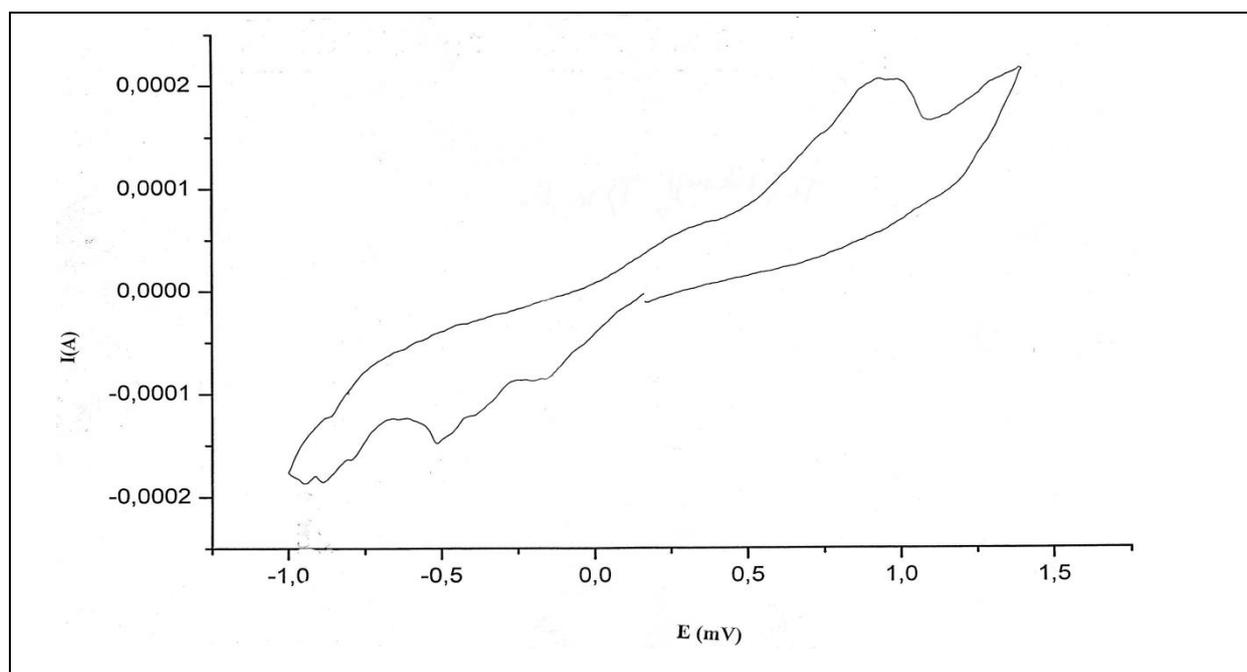
Les voltammogrammes des complexes affiches des pics d'intensité moyenne, à des valeurs comprises entre 0.67 V et 0.72 V, correspondant à la réduction du l'ion métallique Fe(III) → Fe(II). Cette réduction ce traduit probablement par la rupture de la liaison métal-halogène et qui donne suite à la formation d'un complexe penta-coordiné selon la réaction de réduction suivante

$[Fe(III)(Hdmg)_2(A)X]^+e \rightarrow [Fe(II)(Hdmg)_2(A)] + X^-$  où ; X=Cl, Br, I et B= Tyrosine ou Tryptophane).

Les résultats du tableau III.9 laissent penser que les potentiels de réduction du couple Fe(III)/Fe(II) sont sensibles à l'effet électronique du groupement R de acide aminé. L'effet de complexation a déplacé les potentiels observés sur les voltammogrammes des ligands vers les valeurs plus négatives dans ceux des complexes.



**Figure 34:** Voltamogramme cyclique de  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Cl}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à 100 mV/s



**Figure 35:** Voltamogramme cyclique de  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à 100 mV/s.

---

#### IV.4- Etude thermogravimétrique

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation du poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique, c'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de poids.

##### IV.4.1- Les complexes avec les bases puriques

Les données expérimentale et théorique de la thermogravimétrie des complexes chloro, bromo et iodo avec les bases puriques sont regroupés dans le tableau III.10. Les thermogrammes des complexes bromo et iodo à la guanine sont illustrés dans les figures 36 et 37, celui avec le chlore et les complexes à l'adénine sont représentés dans l'annexe (figures 39, 40, 41, et 42).

Les courbes de l'ensemble des complexes chloro, bromo et iodo montrent trois pertes de masse. Dans les complexes chloro à la guanine et l'adénine, la première étape de perte de masse est observée dans les domaines de température 25-120 °C et 25-180 °C, respectivement, ce qui indique une perte de masse estimée à 3,13% et 7,91%, cette perte de masse correspond à celle des molécules d'eau non coordonnées [39].

**Tableau III.10** : Résultats d'analyse thermique des complexes avec les bases puriques

Composé	Temperature (C)	Masse perdue (Obs)	Masse perdue (Cal)	Composé formé
<b>Complexe 1</b>	25-120	3.13	3.11	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Cl]5H <sub>2</sub> O
	120-300	20.94	19.24	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Cl <sub>0.56</sub> ]
	300-600	62.16	62.59	Fe(Hdmg) <sub>1.75</sub>
<b>Complexe 2</b>	25-160	6.44	6.14	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Br]2H <sub>2</sub> O
	160-380	22.79	21.06	Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)
	380-600	38.32	38.32	Fe(Hdmg) <sub>1.83</sub>
<b>Complexe 3</b>	25-120	5.74	5.85	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)I]H <sub>2</sub> O
	120-320	32.62	32.68	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> I <sub>0.83</sub> ]
	320-600	40.00	41.60	Fe(Hdmg) <sub>1.5</sub>
<b>Complexe 4</b>	25-180	8.93	8.77	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)Cl]H <sub>2</sub> O
	180-380	11.88	11.81	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)]
	380-600	42.21	42.18	[Fe(Hdmg) <sub>1.2</sub> ]
<b>Complexe 5</b>	25-120	4.30	3.73	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)Br]12H <sub>2</sub> O
	120-325	34.98	34.87	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)]
	325-600	70.42	70.03	Fe(Hdmg) <sub>1.71</sub>
<b>Complexe 6</b>	25-120	5.45	6.18	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)I]2H <sub>2</sub> O
	120-300	22.55	24.55	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Ade)]
	300-600	44.86	42.20	Fe(Hdmg) <sub>1.33</sub>

La deuxième étape dans les mêmes complexes montre une perte de poids estimée à 20,94% et 33,87 % dans les gammes de température comprise entre 120- 300° C et 180-380° C, cette perte peut être attribuée à la libération des dernières molécules d'eau et à une fraction approximative de l'ion chlorure dans chaque complexe [40, 41]. La troisième étape commence à 300 ° C et se termine à 600 ° C pour le complexe chloro à la guanine et de 380 °C à 600 °C pour le complexes chloro à l'adénine, les pertes de masse correspondante aux deux complexes est de 62,12% et 49,5% respectivement, elles sont dues à la décomposition des molécules de la guanine et d'adénine avec un fragment de Hdmg.

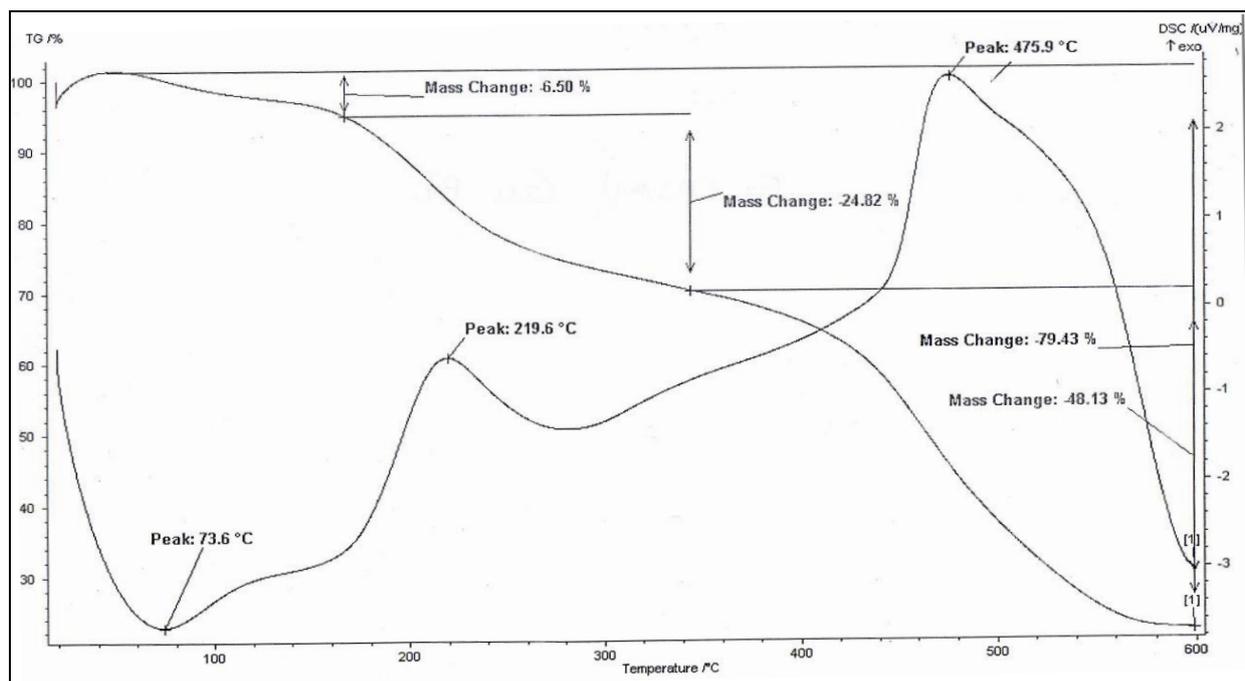
---

La perte de masse observée expérimentalement sur les thermogrammes dans l'ensemble des intervalles est en accord avec la perte de masse calculée dans chaque intervalle de température.

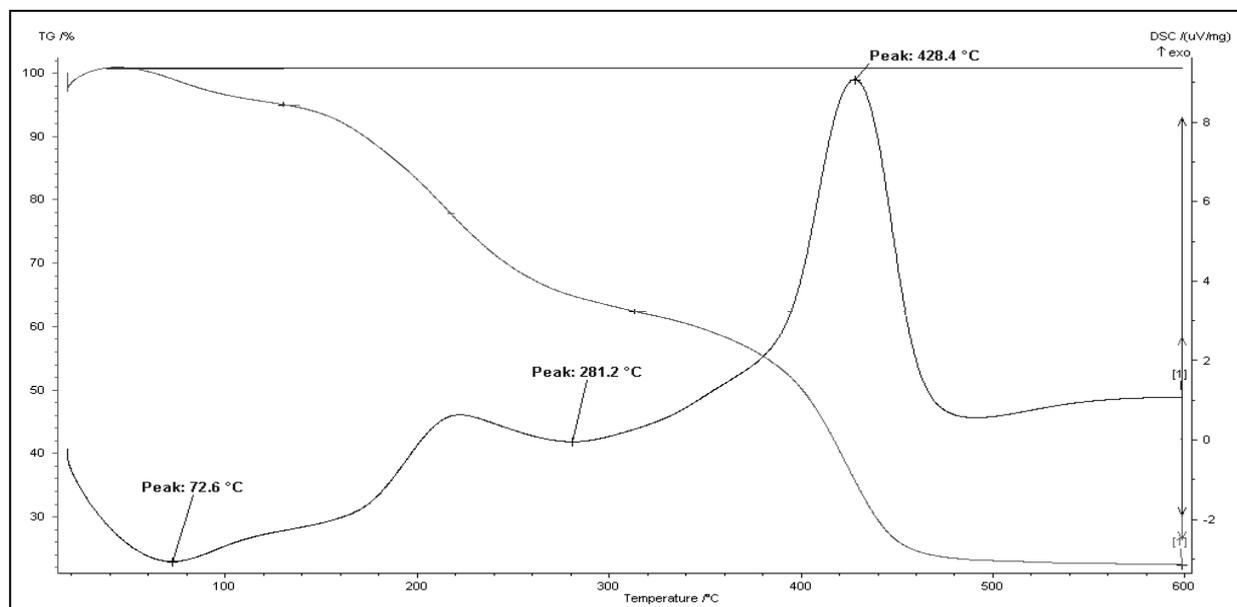
Dans les complexes avec le brome, nous observons trois étapes de perte de masse dans les thermogrammes de la guanine et de l'adénine; la première perte de masse a eu lieu dans l'intervalle de température de 25 °C à 200 °C, approximativement. Elle a pour origine la perte des molécules d'eau d'hydratation, un autre palier correspondant à la seconde perte de masse se situe dans la gamme de température 200 - 380°C, cette perte est due à l'élimination de brome. Dans le domaine de température 380-600 °C nous constatons la perte totale de la guanine et de l'adénine suivie d'une partie de la diméthylglyoxime.

Dans les complexes iodo, les valeurs des calculs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales relevées dans les thermogrammes des complexes. Ces valeurs sont classées en trois parties; la première se situe entre 25° et 120 °C, cette dernière perte de masse est causée par l'élimination des molécules d'eau. La deuxième partie affiche une perte de masse dans l'intervalle de température 120-320 °C, elle correspond à l'élimination de l'iode et enfin un dernier palier allant de 300 à 600°C, elle se rapporte à l'élimination partielle du groupement Hdmg.

L'élimination partielle de Hdmg a eu lieu dans tous les complexes après l'élimination des ions halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) et les bases puriques [42].



**Figure 36:** Courbe thermogravimétrie de  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$



**Figure 37:** Courbe thermogravimétrie de  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{I}]3\text{H}_2\text{O}$

#### IV.4.2- Les complexes avec les acides aminés

Les résultats expérimental et théorique de l'étude thermogravimétrie des complexes chloro, bromo et iodo avec les acides aminés sont regroupés dans le tableau III.11. Les thermogrammes des complexes chloro et bromo à la tyrosine sont représentés dans les figures 38 et 39, celui avec l'iode et ceux avec le tryptophane dans l'annexe (figures 43, 44, 45 et 46). La stabilité thermique a été étudiée pour ces complexes. En effet, ces derniers se décomposent progressivement en se séparant de leurs différents constituants.

**Tableau III.11:** Résultats d'analyse thermique des complexes avec les acides aminés.

Complexes	Temperature (C)	Masse perdue (Obs)	Masse perdue (Cal)	Composé formé
<i>Complexe 7</i>	25-125 125-340 340-600	4.23 23.54 59.24	4.11 22.97 59.23	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Cl] [Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr) <sub>0.45</sub> ] [Fe(Hdmg) <sub>1.25</sub> ]
<i>Complexe 8</i>	25-140 140-260 260-600	3.24 25.34 48.21	3.11 25.07 47.68	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br] Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br <sub>0.34</sub> Fe(Hdmg) <sub>0.98</sub>
<i>Complexe 9</i>	25-200 200-246 260-600	4.52 26.98 50.23	3.98 26.07 52.87	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)I] [Fe(Hdmg) <sub>2</sub> I <sub>0.45</sub> ] Fe(Hdmg) <sub>1.2</sub>
<i>Complexe 10</i>	25-300 300-600	30.54 63.54	31.45 64.05	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Trp)] [Fe(Hdmg) <sub>1.23</sub> ]
<i>Complexe 11</i>	25-240 240-600	54.99 68.25	55.26 69.43	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Trp)Br <sub>0.91</sub> ] Fe(Hdmg) <sub>1.71</sub>
<i>Complexe 12</i>	25-240 240-600	65.46 73.71	63.36 72.18	[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Trp)I] Fe(Hdmg) <sub>1.33</sub>

Les thermogrammes des complexes chloro, bromo et iodo à la tyrosine présentent trois pertes de masse dans des intervalles de températures 25-200 °C, 125-340 °C et 340-600 °C respectivement, dans le premier intervalle de température, nous constatons le départ des molécules d'eau, dans la deuxième disparition des halogènes et de la tyrosine et au final une partie de la diméthylglyoxime se détache pour donner suite à un complexe ferro-oxime.

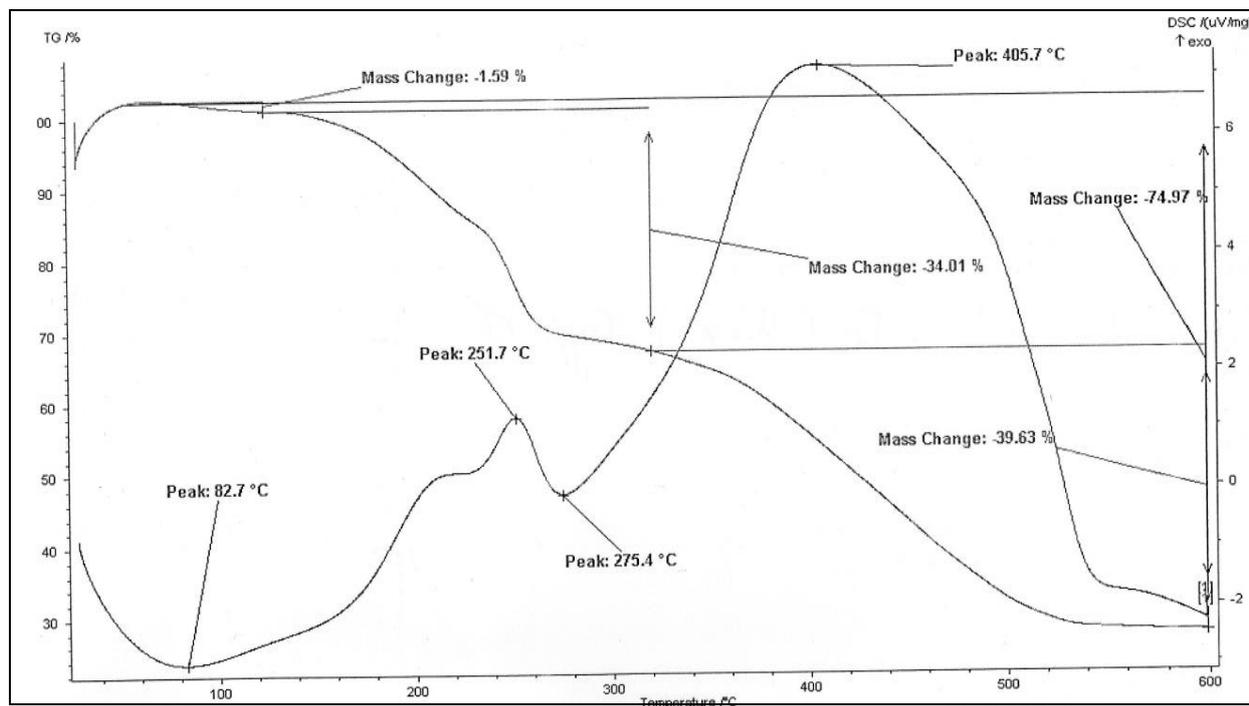


Figure 38: Courbe thermogravimétrie de  $[Fe(Hdmg)_2(Tyr)Br]3H_2O$

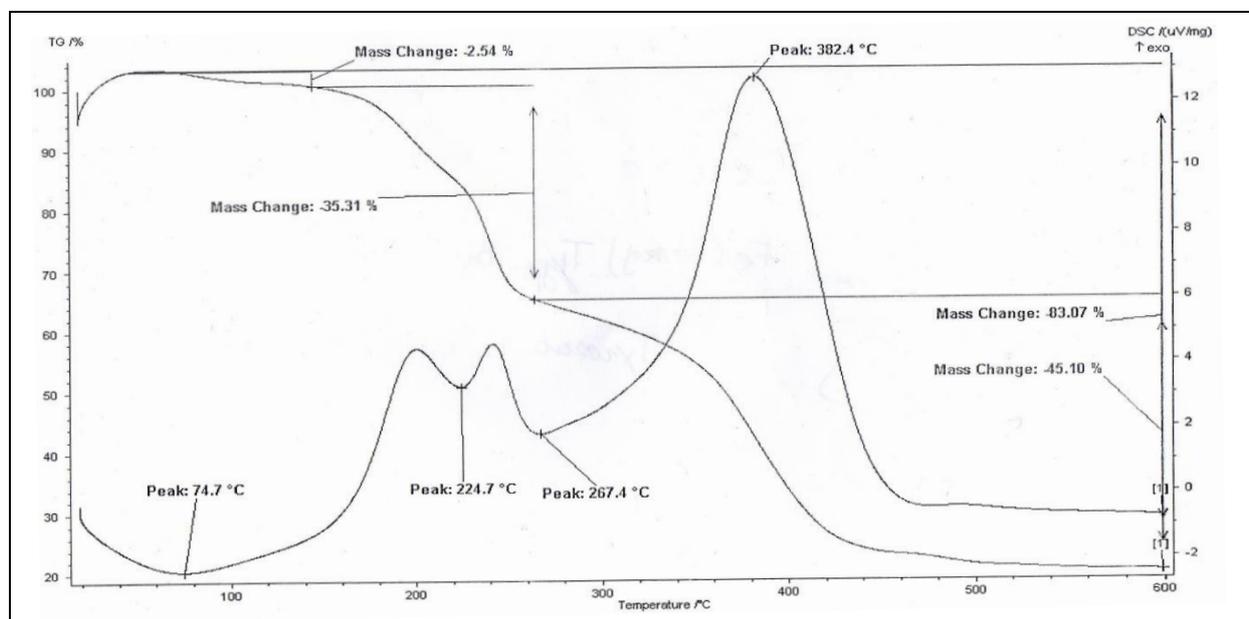


Figure 39: Courbe thermogravimétrie du complexe  $[Fe(Hdmg)_2(Tyr)I]H_2O$

Les thermogrammes des trois complexes avec le tryptophane présentent une perte de masse en deux paliers, ces dernières se traduisent par des intervalles de température 25-300 °C et 300-600 °C pour le chloro complexe, 25-240 °C et 240-600 °C dans les bromo et l'iodo complexes, respectivement. Nous constatons que dans le complexe chloro, les départs consécutifs des molécules d'eau, du chlore, suivi du départ du tryptophane et ensuite d'une partie de Hdmg.

Les thermogrammes des deux derniers complexes, indiquent que l'halogène et le tryptophane se décomposent avant le fragment de Hdmg.

# *Chapitre IV*

## ***ETUDE THEORIQUE ET PROPRIETES ANTIOXYDANTES***

## I- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats donnés par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) effectuées sur les complexes avec la guanine, à savoir les distances et les angles de liaison qui permettent l'optimisation de la structure des complexes proposés. Dans la deuxième partie, nous mettons en évidence les résultats de l'activité antioxydante étudiée par la méthode de piégeage des radicaux libres (DPH) sur les complexes avec la guanine et la tyrosine.

## II- Etude théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des complexes $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{I}]3\text{H}_2\text{O}$ .

Etant donné que les synthèses des complexes ne nous ont pas permis d'obtenir des monocristaux, par conséquent, l'étude cristallographique n'a pas été possible. Néanmoins, nous avons procédé à une étude computationnelle dans le but d'optimiser la géométrie des complexes par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les complexes avec la guanine en utilisant la méthode hybride à trois paramètres de Becke et le fonctionnel de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) [43, 44], combiné au LANL2DZ [45, 46] en utilisant le logiciel ORCA v4 [47-50].

Les résultats des calculs par la DFT des distances et des angles de liaisons entre l'atome central et les atomes liés à l'atome central des complexes avec la guanine sont regroupés dans le tableau IV.1, les autres valeurs des longueurs ainsi que les angles des liaisons entre les différents atomes sont regroupés dans l'annexe.

**Tableau IV.1** : Paramètres calculés des distances (Å) et angles de liaison (°) des complexes  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2\text{GuaX}] (\text{H}_2\text{O})_n$  (X=Cl,Br,I)

Paramètres	Complexes		
	$[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2\text{GuaCl}]$ 4(H <sub>2</sub> O) (complexe1)	$[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2\text{GuaBr}]$ 6(H <sub>2</sub> O) (complexe2)	$[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2\text{GuaI}]$ 3(H <sub>2</sub> O) (complexe3)
<b>Distance(Å)</b>			
Fe-N2	1.834	1.845	1.857
Fe-N17	2.024	2.016	1.997
Fe-N18	1.978	1.983	1.979
Fe-N25	1.998	1.982	1.962
Fe-N26	1.931	1.940	1.951
Fe-X	2.347	2.525	2.757
<b>Angle de liaison(°)</b>			
N2-Fe-N17	91.03	90.33	91.0
N26-Fe-N2	104.82	105.08	104.0
N17-Fe-N18	78.06	78.06	78.70
N18-Fe-N25	84.56	84.76	85.90
N25-Fe-N26	78.20	78.34	78.70
N26-Fe-N17	85.44	85.82	87.00
N25-Fe-X	80.58	81.35	83.7
N26-Fe-X	99.43	98.57	97.3
N18-Fe-X	99.29	100.16	100.6
N17-Fe-X	173.14	172.28	169.1
N2-Fe-X	83.08	82.41	78.3

Sur la base des résultats obtenus par les caractérisations spectroscopiques (IR et UV- visible) les complexes  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]\text{6H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Br}]\text{4H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{I}]\text{3H}_2\text{O}$  adoptent une géométrie octaédrique où les deux molécules de  $\text{H}_2\text{dmg}$  se lient d'une manière bidentate, la guanine et l'halogène se situent en position axiale autour de l'ion métallique. La structures du complexe chloro à la guanine et représentée sur les figures 40 et ceux de bromo et iodo à la guanine sont représentés dans l'annexe (figures 47 et 48).

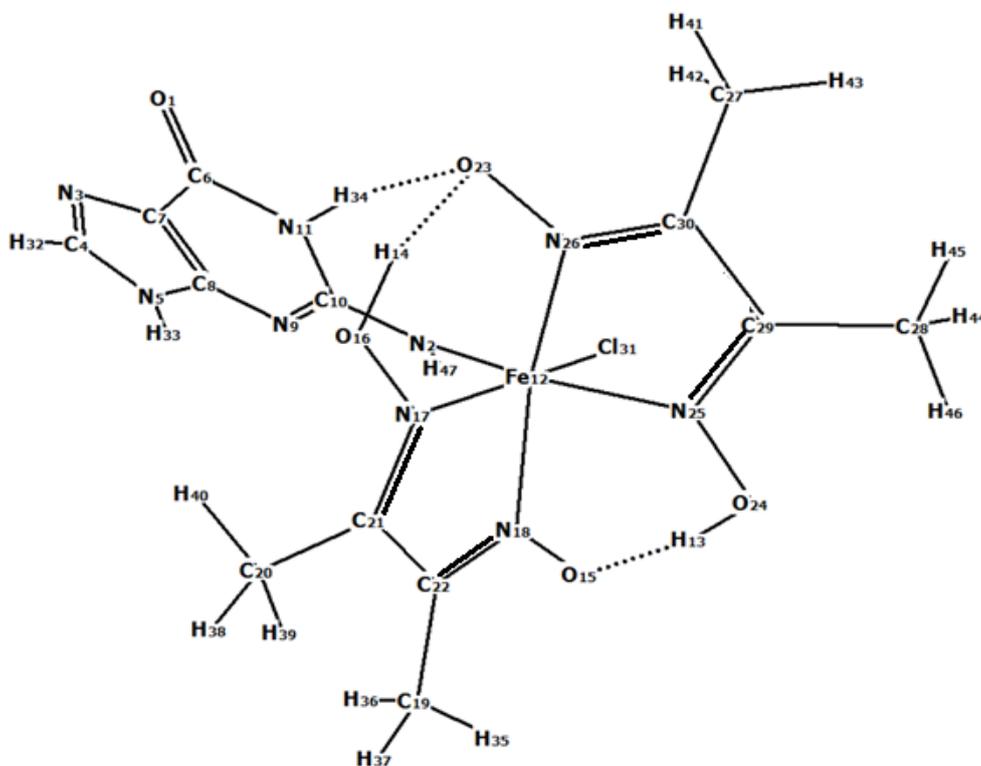
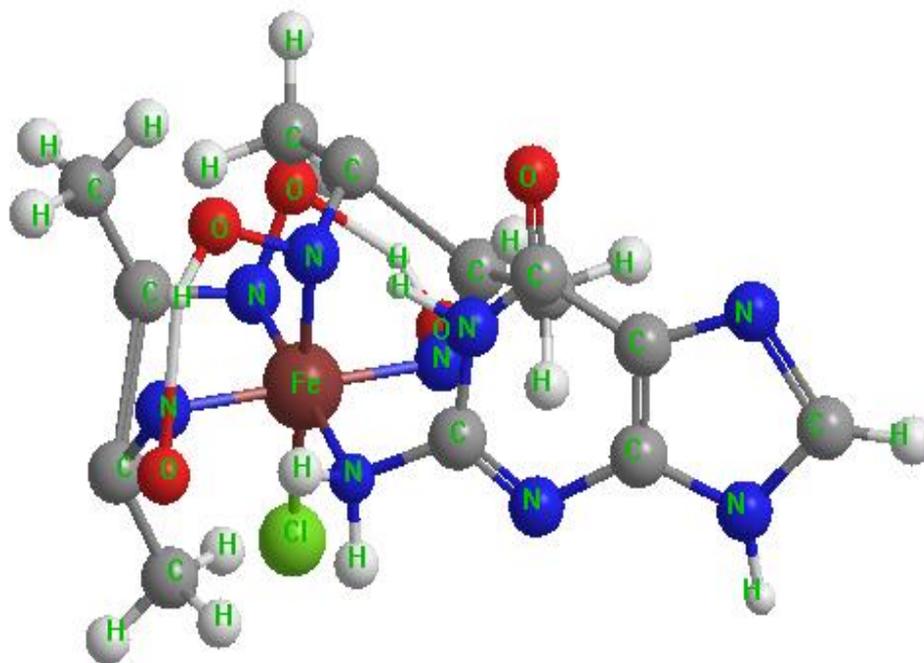


Figure 40: Structure de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{Cl}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dans les trois complexes, la longueur de la liaison Fe-X diminue du complexe iodo vers le complexe chloro, cette diminution est due à l'effet d'électronégativité qui augmente dans l'ordre  $I < Br < Cl$ , l'atome le plus électronégatif est plus proche de l'ion métallique. Nous constatons aussi que les distances des liaisons entre Fe et N17, N18, N25 et N26 sont proches car se sont des liaisons formées entre l'atome central Fe et les azotes des deux molécules de la diméthylglyoxime.

La distance de la liaison Fe-N2 est plus courte que celle de Fe-X dans les trois complexes, ceci montre que l'aptitude de X à se lier à l'atome central est plus faible que celle du groupement  $NH_2$  de la guanine.

Les deux molécules de diméthylglyoxime se lient d'une manière bidentate, elles présentent un arrangement carré plan autour de l'ion métallique, l'angle N25-Fe-N26 est l'angle N17-Fe-N18 dans les trois complexes sont de l'ordre de  $78^\circ$ . Nous constatons aussi que les angles N-Fe-X diminuent dans l'ordre I, Br, Cl, ceci est du probablement aux volumes des halogènes qui augmentent dans l'ordre  $Cl < Br < I$ .

L'angle N2-Fe-X dans les complexes est inférieur à  $180^\circ$ , ceci est dû à une distorsion du plan axial comportant des liaisons N2-Fe-X. Cette distorsion est probablement due à l'effet Jahn-Teller observée dans la plus part des complexes octaédriques [51]. A cela peut s'ajouter l'encombrement stérique provoqué par la guanine.

### III- Activité antioxydante

Le pouvoir antioxydant des complexes a été mesuré par la méthode spectrophotométrique, décrite dans le chapitre II, qui utilise le radical 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyle (DPPH). Les résultats sont comparés à l'acide ascorbique (A.A).

L'activité antioxydante de l'acide ascorbique a été mesurée dans les mêmes conditions que les composés étudiés.

En présence de molécules capables de fournir des atomes d'hydrogènes ou des électrons, le caractère radicalaire du DPPH est neutralisé. Sa couleur vire alors du violet au jaune en captant un électron ou un hydrogène, il devient ainsi une molécule diamagnétique stable [52].

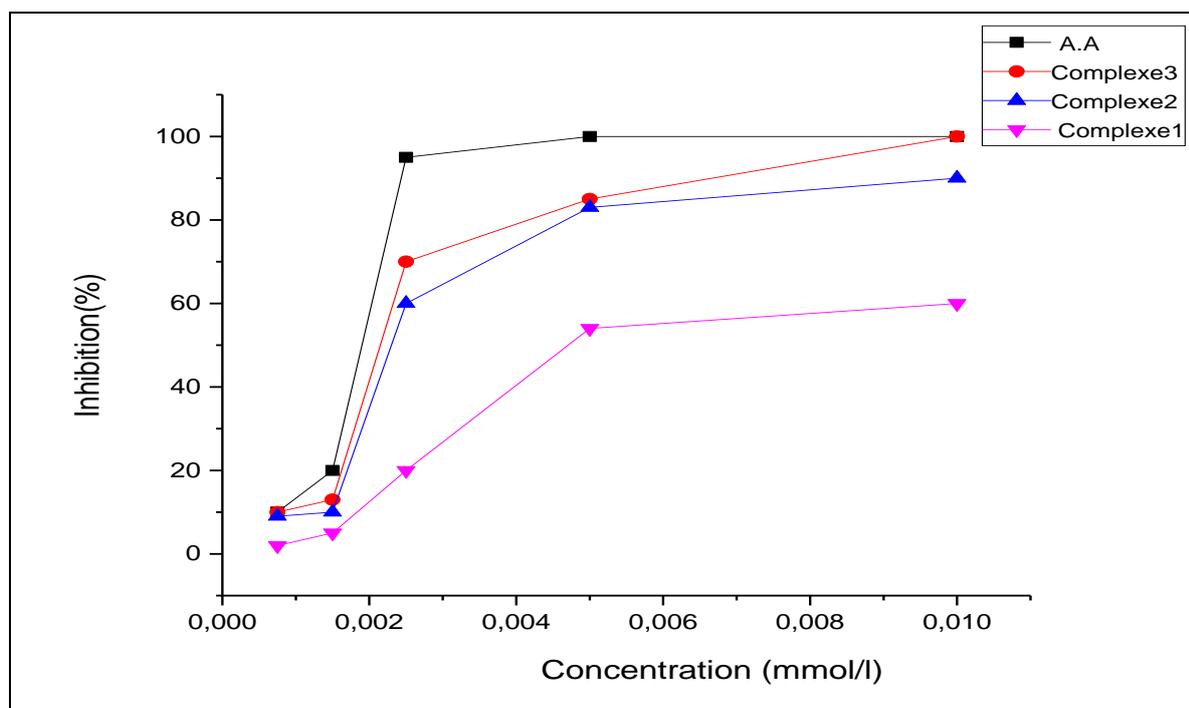
Le maximum d'absorption du DPPH se situe vers 515-517 nm dans le DMSO. La réduction du radical par un donneur d'atome H ou d'un électron conduit à 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazile.

### III.1- Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes

#### III.1.1- Les complexes avec la guanine

Les pourcentages d'inhibition des complexes et de l'antioxydant témoin (A.A) sont présentés dans la figure 41.

L'acide ascorbique présente un pourcentage d'inhibition de 98% à une concentration de 0.005 mol/l, alors que le pourcentage d'inhibition des trois complexes de la guanine varie de 6 à 85 % à des concentrations comprises entre 0.01 mol/l et 0.1 mol/l.



**Figure 41:** Activité de piégeage des radicaux libres DPPH par l'acide ascorbique et les Complexes avec la guanine

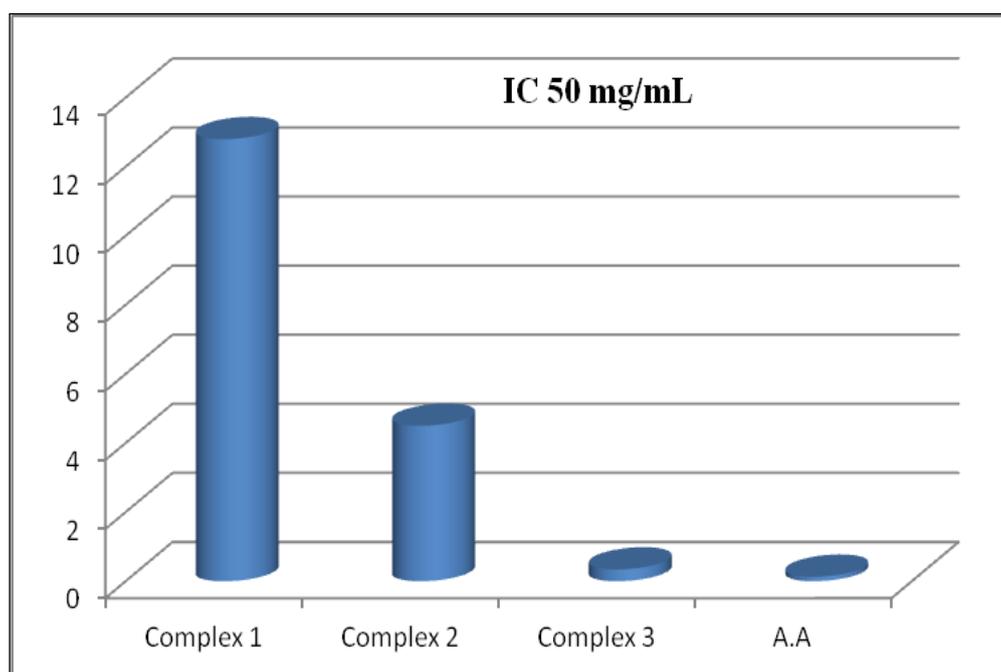
Les valeurs  $IC_{50}$  (le pourcentage d'inhibition à 50 %) des complexes avec la guanine et l'acide ascorbique sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Le IC<sub>50</sub> des complexes avec la guanine et A.A.

complexes	IC <sub>50</sub> (mg/ml)
A.A	0.13
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)I]3H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 3</b> )	0.34
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua)Br] 4H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 2</b> )	4.5
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Gua) Cl]6H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 1</b> )	12.8

Les pourcentages d'inhibition en fonction des concentrations des échantillons nous ont permis d'obtenir la quantité d'antioxydant nécessaire pour diminuer la concentration de DPPH initiale à 50% (IC<sub>50</sub>). Cette valeur est appelée la concentration efficace. Plus la valeur d'IC<sub>50</sub> est basse plus l'activité antioxydante d'un composé est grande. Les résultats des pouvoirs antioxydants obtenus sont représentés dans la figure 42.

Les complexes chloro, bromo et iodo avec la guanine montrent une activité antioxydante avec des valeurs IC<sub>50</sub> égales à 12.8, 4.5 et 0.34 mg/ml respectivement. Par comparaison à la valeur IC<sub>50</sub> de l'acide ascorbique qui est de 0.13mg/ml. Nous constatons que le complexe qui a l'activité antioxydante la plus élevée est le complexe iodo à la guanine suivie du complexe bromo et au final le chloro complexe. Cette activité est due probablement à un mécanisme donneur d'électrons, ce classement de l'activité antioxydante dans l'ordre présenté dans le tableau IV.2 est dû à l'effet l'électronégativité qui augmente dans l'ordre I < Br < Cl [53].



**Figure 42:** Valeurs d'IC<sub>50</sub> des complexes avec la guanine et l'acide ascorbique

### III.1.2- Les complexes avec la tyrosine

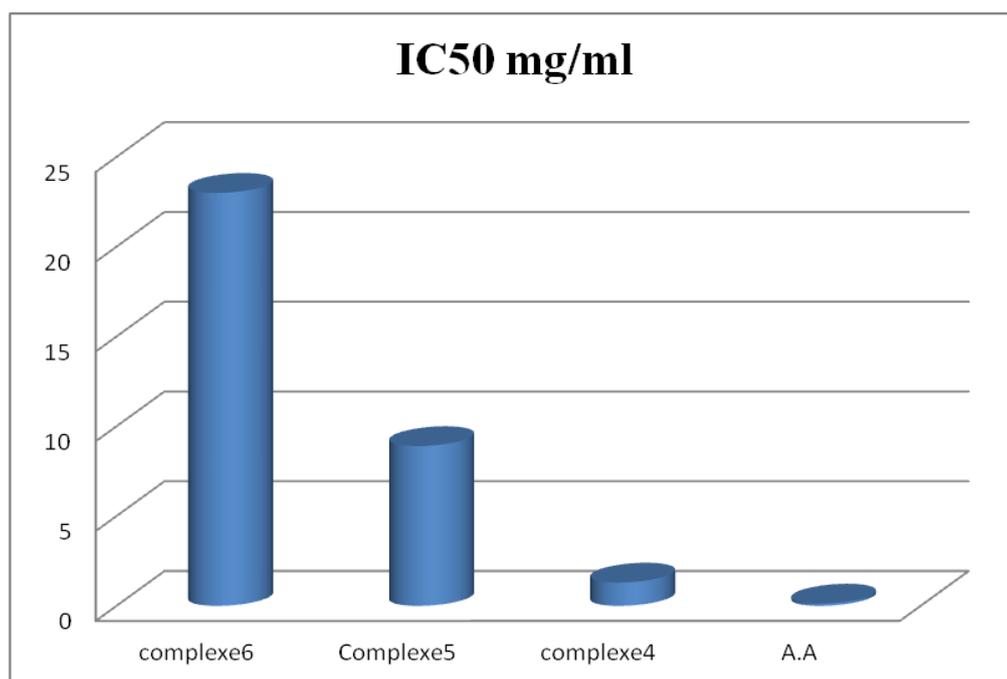
Les résultats d'IC<sub>50</sub> avec la tyrosine sont illustrés dans le tableau IV.3.

Les complexes chloro, bromo et iodo avec la tyrosine montrent une activité antioxydante assez importante (figure 43) avec des valeurs de IC<sub>50</sub>, 1.3%, 8.9% et 23% pour les complexes 7, 8 et 9 respectivement, cette activité est due probablement à un mécanisme de transfert d'électron du complexe vers le radical DPPH, sachant que le groupement COOH de la tyrosine est déprotoné après complexation.

**Tableau IV.3:** le IC<sub>50</sub> des complexes avec la tyrosine et de A.A

complexes	IC <sub>50</sub> (mg/ml)
A.A	0.13
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)I] 8H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 6</b> )	1.3
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br] 3H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 5</b> )	8.9
[Fe(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr) Cl]H <sub>2</sub> O ( <b>Complex 4</b> )	23

La comparaison de l'activité antioxydante des complexes par rapport à l'antioxydant témoin (l'acide ascorbique 0.13%), permet de conclure que le complexe qui possède l'activité antioxydante la plus élevée est le complexe avec l'iode en position axiale qui est un atome de faible électronégativité.



**Figure 43:** Valeurs d'IC<sub>50</sub> des complexes avec la tyrosine et l'acide ascorbique

# ***CONCLUSION GENERALE***

## Conclusion

Au cours de ce travail, de nouveaux complexes mixtes de fer(III) avec la diméthylglyoxime et deux bases puriques ou deux acides aminés ont été synthétisés et isolés à l'état de poudre et caractérisés par: l'analyse élémentaire, les méthodes analytiques ainsi que spectroscopiques notamment l'infrarouge et l'UV- visible.

Avant la synthèse des complexes, une optimisation de la complexation a été réalisée dans le but de trouver le rapport molaire du métal et des ligands qui donnent la meilleure complexation.

La coordination du fer par le ligand principal H<sub>2</sub>dmg et le ligand secondaire (Gua, Ade, Tyr ou Trp) dans les rapports molaires 1-2-1 a conduit à la formation de complexes mixtes, ces complexes sont tous non électrolytes, insolubles dans l'eau et l'éthanol, solubles dans le DMSO, le DMF et stables à température ambiante.

L'étude par spectroscopie infrarouge a révélé le mode de coordination dans ces complexes. Cette étude se fait en comparant les spectres de complexes à ceux des ligands correspondants. Pour tous les complexes, les ligands (primaire et secondaire) sont liés au métal central sous leurs formes déprotonées; d'une manière bidentate pour la diméthylglyoxime et monodentate pour les ligands secondaires, par les atomes d'azote pour l'ensemble des ligands.

La spectroscopie électronique d'absorption a montré que la géométrie des complexes est pseudo-octaédrique où les deux monoanions de diméthylglyoxime sont dans le plan équatorial, la guanine ou l'adénine, la tyrosine ou le tryptophane et X (halogène) occupent les deux sites de coordination en position axiale.

Le comportement électrochimique des complexes réalisé par voltamétrie cyclique, résulte de la réduction de l'ion central Fe<sup>+3</sup> en Fe<sup>+2</sup>. Cette observation peut être expliquée par la rupture de la liaison Fe(III)-X durant la réduction des complexes [Fe(III)(Hdmg)<sub>2</sub> (B) ou (A) X], qui est due à la perte du ligand axial (X<sup>-</sup>) et est envisagée la formation d'un complexe pentacoordiné de Fe (II) sans la présence du ligand axial X<sup>-</sup>.

L'étude thermogravimétrique TG montre que les valeurs des calculs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales relevées des thermogrammes des complexes. Dans l'ensemble des courbes, nous avons constaté la présence de trois étapes de perte de masse. Le processus commence par la perte des molécules d'eau suivie des ligands.

L'élimination partielle de Hdmg a lieu dans tous les complexes après l'élimination des halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) et des autres ligands.

Les calculs de la DFT sur les complexes avec la guanine indiquent que les résultats théoriques ont permis d'obtenir des fréquences de vibration compatibles avec les valeurs expérimentales, de même pour l'absorption UV-visible. Ce qui nous permet de confirmer la géométrie des complexes proposés qui une géométrie octaédrique.

L'activité antioxydante déterminée par la méthode du DPPH, a révélé que le pouvoir antioxydant des complexes iodo est supérieur à ceux des complexes chloro et bromo dans l'ensemble des complexes.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

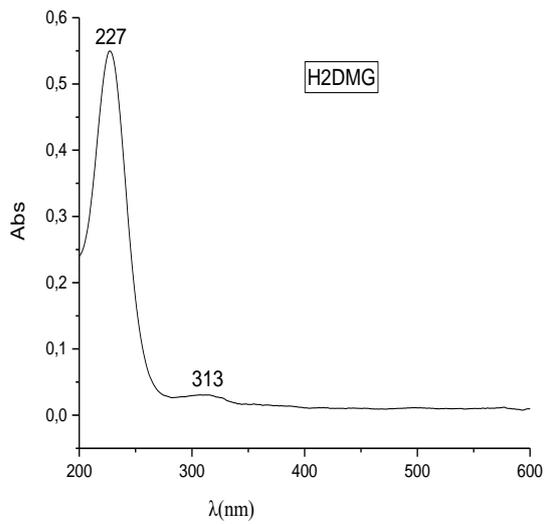
## Référence bibliographique

- [1] D. C. Ware, D. S, P. J. Mackie, W. A. Dzny, *Polyhedron* 12 (1993) 1371-1376
- [2] M.S. Masouad et al, *Spectrochimica Acta Part 60* (2004) 1907-1915
- [3] A. El-Dissouky; N.A. Al-Awadi; N.M. Shauib; A.B. Abbas. *Spectrochimica. Acta.* 67 (2007) 1072-1079.
- [4] C.M. Mikulski; L. Mattucci; L. Wiss, N. M. Karayannis. *Inorganica. Chimica. Acta.* 92, (1984) 275-278.
- [5] Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. V. Palchik; *Polyhedron.* 17 (25) (1998) 4315-4326.
- [6] S.C. Nayak; P.K. Doss; K. Sahoo. *J. Anal. Appl, Pyrolysis.* 70 (2003) 699-709.
- [7] Y. Yang, J. Guan, P. Qiu, Q. Kan. *Transition. Met. Chem.* 35 (2010) 263-270.
- [8] N.T. Madhu; P. K. Radhakrishnan; M. Grunert. Weinberger P, Linert W. *Thermochimica. Acta.* 407 (2003) 73-84.
- [9] A. Barik, B. Mishra, A. Kunwar. R.M. Kadam, S. Duttan, *Eur J. Med. Chem;* 42 (2007) 431-439
- [10] C. Sulekh, KQ. Ruchi, KS. Saroj; *Spectrochimica. Acta. ParA* 79 (2011) 1326-1330.
- [11] C. Yuste, JS. Ferrando, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruizpérez, N. Marino, DG. Munno, S.Stiriba, R. Ruiz Garcia, J.Cano, F. Lloret, M. Julve, *Inorganica. Chimica Acta* 363 (2010) 1984-1994.
- [12] EJ. Starr, M. Naidoo, AT. Hutton, JR. Moss, *J of Organometallic. Chemistry* 526 (1996) 321-327.
- [13] SS. Jadhav, NH. Kolhe, AE. Athare; *Internal. J Pharma and BIO Sciences* 4 ( 2013) 45-54
- [14] L.J. Bellamy, the Infrared Spectra of complexes Molecules, 3<sup>th</sup> Ed; *Wiley New York* (1975) 226.
- [15] V.K Saxena, M.N. Srivastava, *Synt. React Inorg Met. Org. Chem* 26 (1996) 166.
- [16] G.A Lawrance, M. Maeder, M.A.O. Leary, B.W. Skelton; *J. Chern. Soc* 44 (1991) 1230.
- [17] F. A. Anderson, K.A.Jensen; *J Mol Struct* 60 (1980) 168.
- [18] G.Kumar, E.M.R. Kiremire; *Chemistry* 16 (2007) 386-393.
- [19] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, S.Djebbar, A. Kadri, M. Khan, G. Bouet; *Synth. Reac. Met Org. Chem* 33 (2003) 35-50
- [20] V. Alzxander; *J. Inorg. Chem. Acta* 204 (1993) 109.
- [21] S. Serin; *Transition. Met. Chem* 26 (2001) 300-306
- [22] MM. Bakheit, S. Satyanarayana,; *African J Pure and Applied Chem* 3 (2009) 170-176.

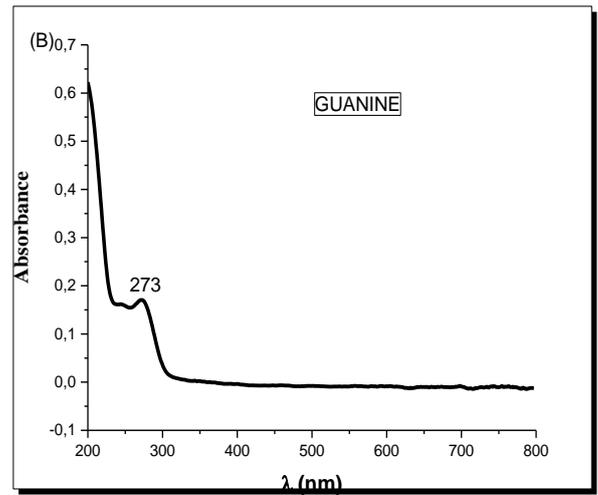
- [23] JK. Das, KC. Dash; *Transition. Metal. Chemistry* 12 (1987) 69-73.
- [24] N.Tidjani-Rahmouni, NH. Bensiraj, S. Djebbar, O. Benali-Baitich; *J.Mol. Stru* 1075 (2014) 254-263.
- [25] W.M. Reiff, R/B. Fankel, B.F. Little and G.J Long; *Inorg. Chem* 14 (1974) 2153.
- [26] M. Sankaralingam, N. Saravanan, N. Anitha, E. Suresh, M. Palaniandavar; *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans* 43 (2014) 6828-6841
- [27] M. Pascaly, M. Duda, F. Scweppe, K. Zurlinden, F.K. Muller, B. Krebs; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (2001) 828-837.
- [28] A. El-Dissouk, N. Al-Awadi, N. M. Shauib, A. B. Abbas; *Spectochim. Acta. Part A* 67 (2007) 1072-1079.
- [29] K. K. Narang, V. P. Singh; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 23 (1993) 971-989.
- [30] S.I.Gorelsky, A.B.P.Lever, *Journal of Organometallic Chemistry*, 635 (2001)187–196.
- [31] D. Polyansky, D. Cabelli, J.T. Muckerman, E. Fujita, T.A.Koizumi, T. Fukushima, T. Wada , K. Tanaka, *Angew Chem Int Ed Engl*, 46 (2007) 4169-4172
- [32] C.E. Check,T.O. Faust, J. M. Bailey, B.J. Wright, T.M. Gilbert, L.S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 8111-8116.
- [33] E.W.S. Caetano, U.L.Fulco, E.L.Albuquerque, A.H.de Lima Costa, S.N.Costa, A.M.Silva, F.A.M.Sales, V.N.Freire, *J. Phys. Chem. Sol* 121 (2018) 36-48.
- [34] D. Belkhir-Talbi, M. Makhloufi-Chebli, S. Terrachet- Bouaziz, D. Hikem-Oukacha, N. Ghemmit, L. Ismaili, A. M. S Silva and M. Hamdi. 1179 (2019) 495-505;
- [35] A. Marcu, A. Stanila, O. Cozar, L. David, *Journal of Optoelectronics and Materials* 10 (2008) 830-833
- [36] Y. Z. Vdoshin, O. A. Varzatkii; A. V. Palchik; E. V. Polshin; J. A. Moletin; N. G. Strizhakova. *Plyhedron*. 17 (26) (1998) 4315-4326.
- [37] M. T. Escot, P. Pouillen, P. Martinet. *Electrochimica. Acta.* (1981) 69-73.
- [38] J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer; *Inorganic Chimica Acta*321 (2001) 107-115.
- [39] M. Ocafrain, M. Devaud, M. Troupl. J. Perichon. *Electrochimica Acta.* 42 (1997) 99-105.
- [40] N.R. S. Kumar, M. Nethaji, K. C. Patil. *Polyhedron*. (1991) 365-371.
- [41] M.S. Masoud, A.M. Ramdan, G.M. El-Ashry, *Thermochimica Acta.* 551 (2013)164-174.
- [42] E. S. Padiál, D C Lazarte, E B Altaminaro, A Castineira, R Carrballo, J N Gutiérrez; *Polyhedron*. 21 (2002) 1451-1457.
- [43] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* 98 (1993) 5648-5652.
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* 98 (1993) 1372-1377.
- [45] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* 97 (1992) 9173-9177.

- [46] Lee C, Yang W, Parr R.G, *Phy. Rev. B Condens. Matter* 37 (1988) 785-789.
- [47] T.H. Dunning Jr.P.J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, Plenum, New York, 1976, p. 1.
- [48] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys* 82 (1985) 270-283.
- [49] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys* 82 (1985) 284-298.
- [50] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys* 82 (1985) 299-310.
- [51] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc* 120 (2008) 215-41.
- [52] C. Campos, R. Guzman, E. Lopez-Fernandez, A. Casado, *Anal. Biochem* 392 ( 2009) 37-44
- [53] R. S. Priya, S. Balachandran, J. Daisy, P. V Mohana, *Universal Journal of Physics and Application* 3 (2015) 6-16.

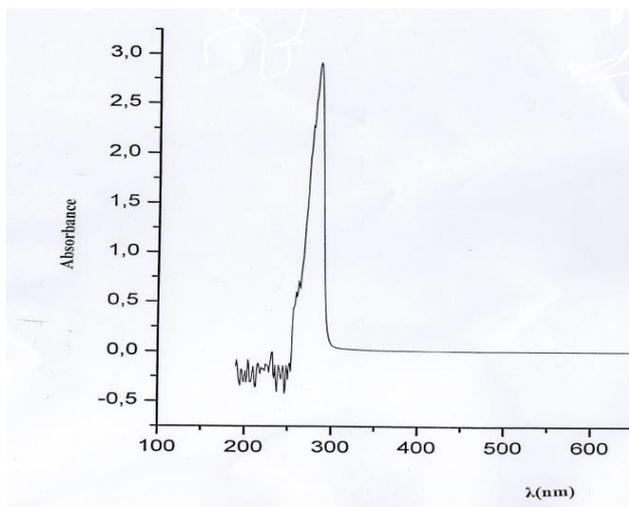
# ***ANNEXES***



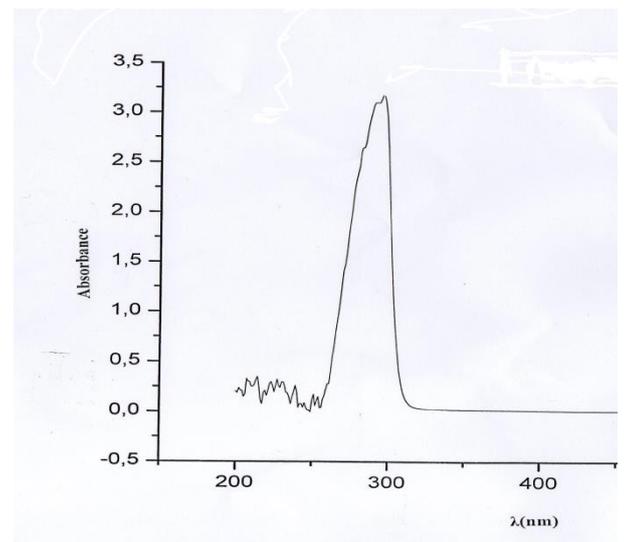
**Figure 1:** Spectre UV visible de H<sub>2</sub>dmg



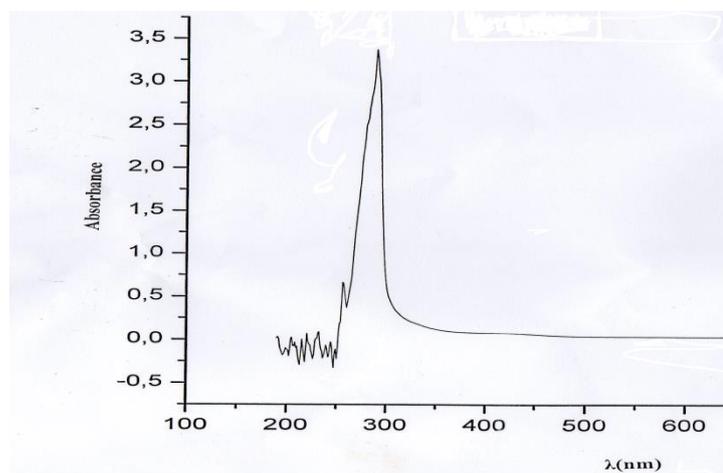
**Figure 2:** Spectre UV visible de la guanine



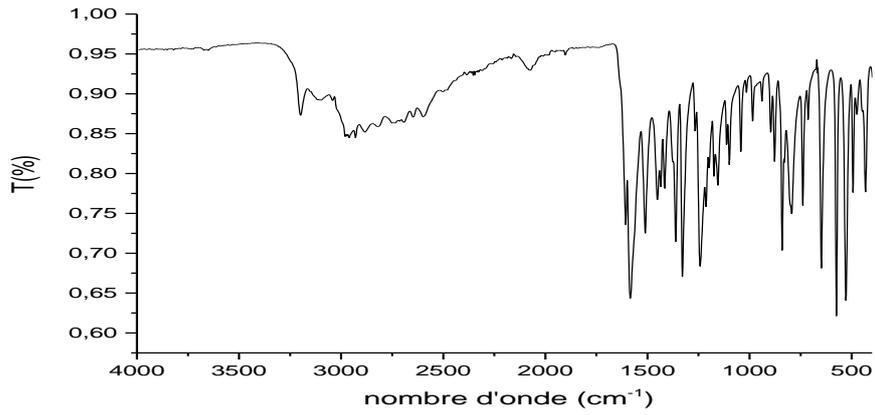
**Figure 3:** Spectre UV visible de l'adénine



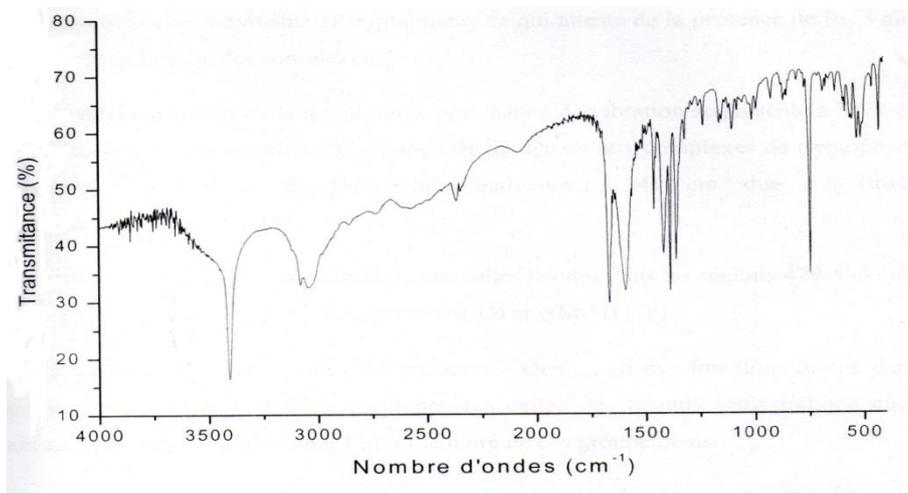
**Figure 4:** Spectre UV visible du tryptophane



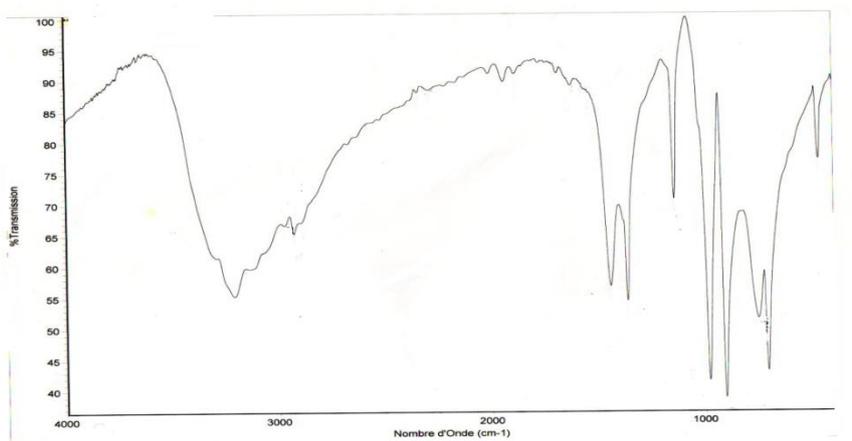
**Figure 5:** Spectre UV visible de la tyrosine



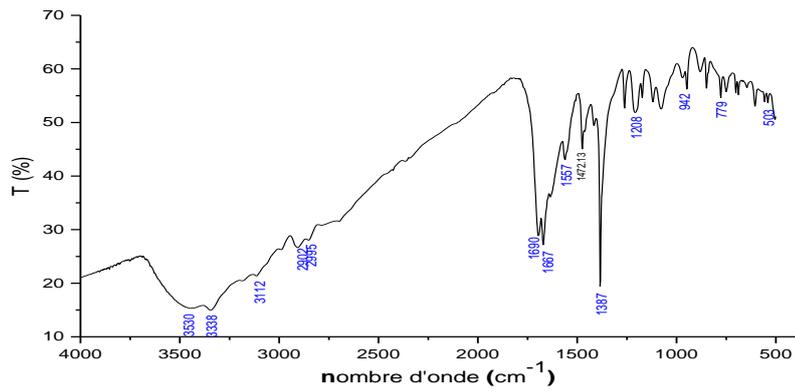
**Figure 6:** Spectre IR de la tyrosine



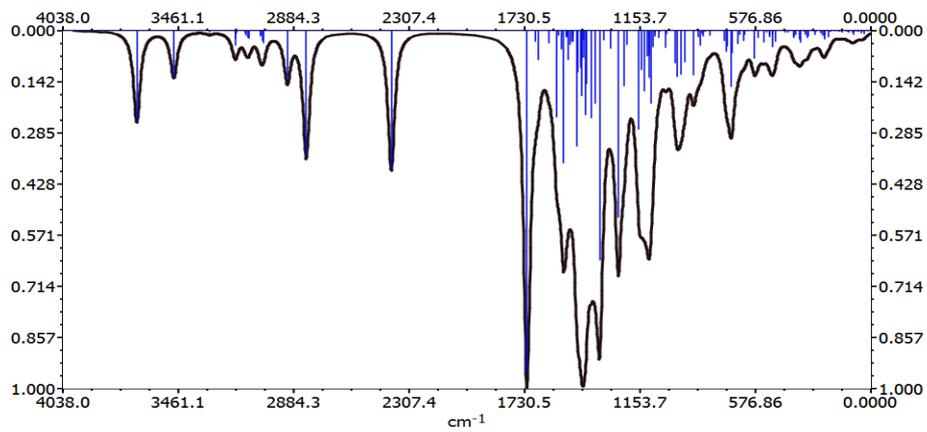
**Figure 6:** Spectre IR du tryptophane



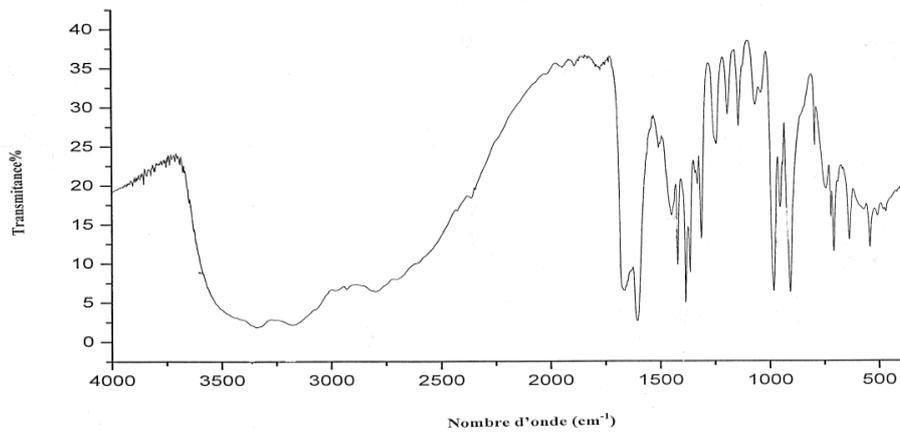
**Figure 6:** Spectre IR de la diméthylglyoxime



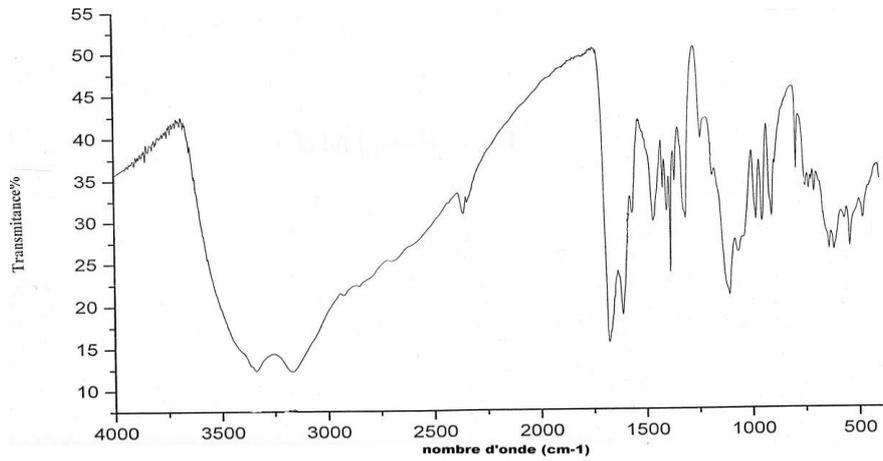
**Figure 9:** Spectre IR du complexe 3



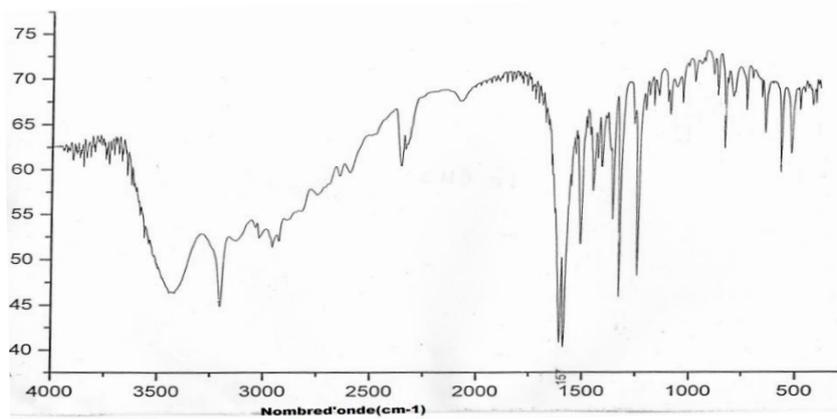
**Figure 10:** Spectre IR théorique du complexe 3



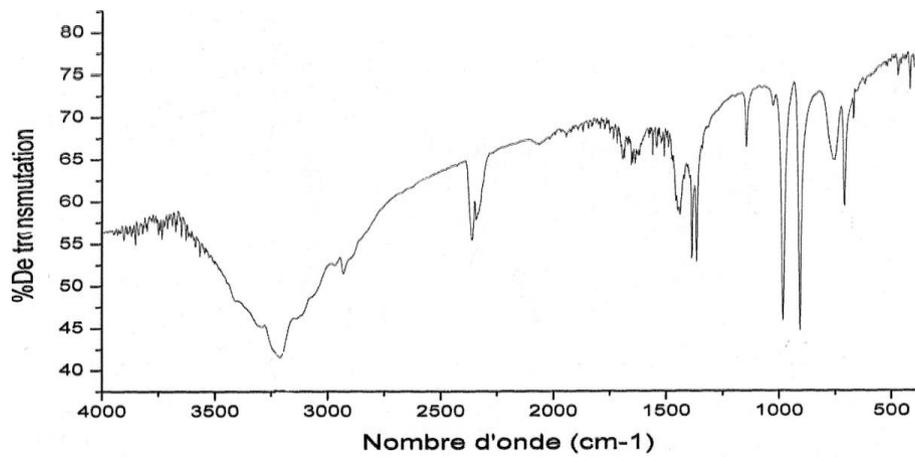
**Figure 11:** Spectre IR du complexe 5



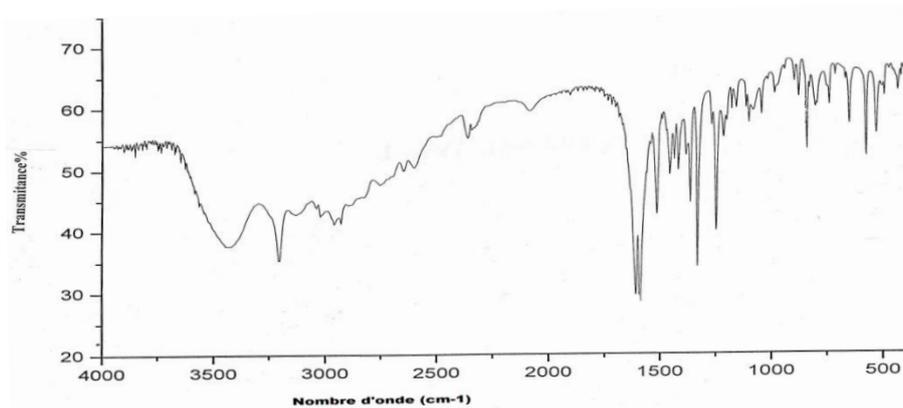
**Figure 12:** Spectre IR du complexe 6



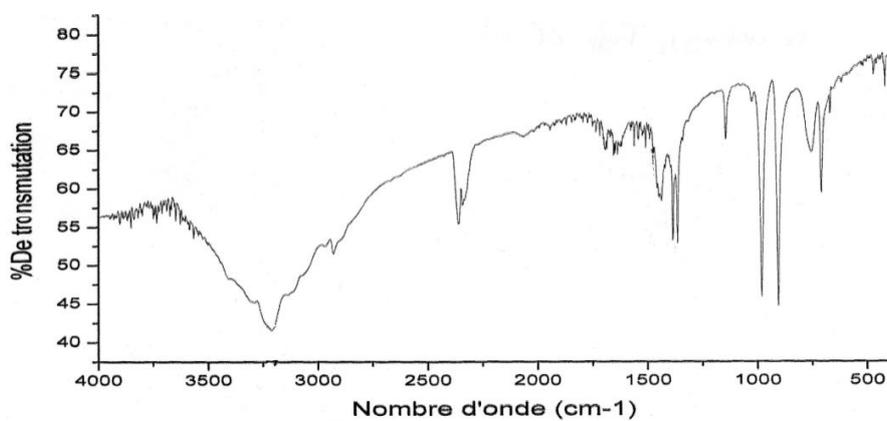
**Figure 13:** Spectre IR du complexe 7



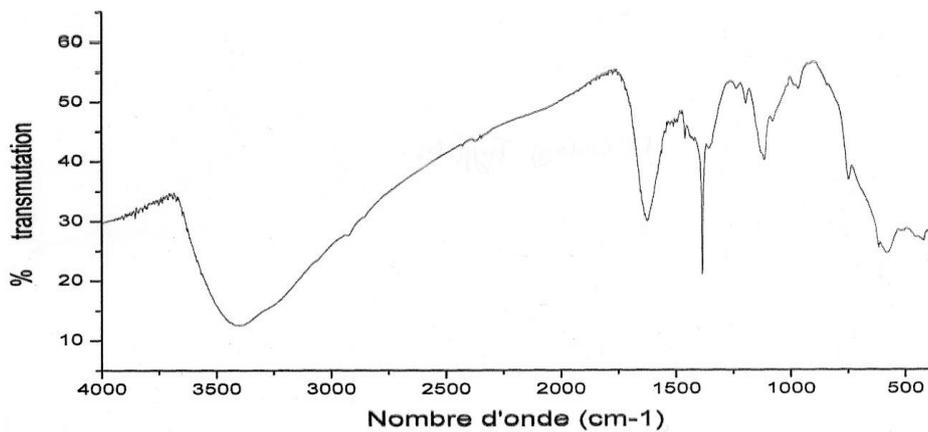
**Figure 14:** Spectre IR du complexe 8



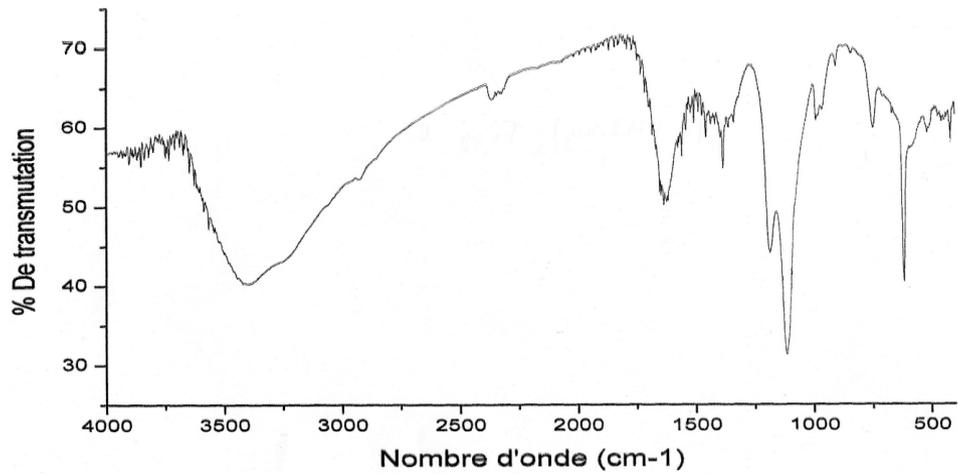
**Figure 15:** Spectre IR du complexe 9



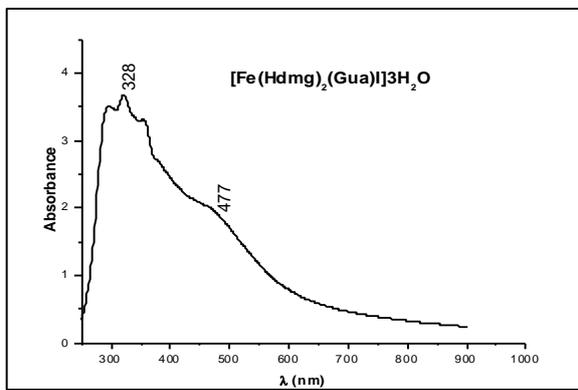
**Figure 16:** Spectre IR du complexe 10



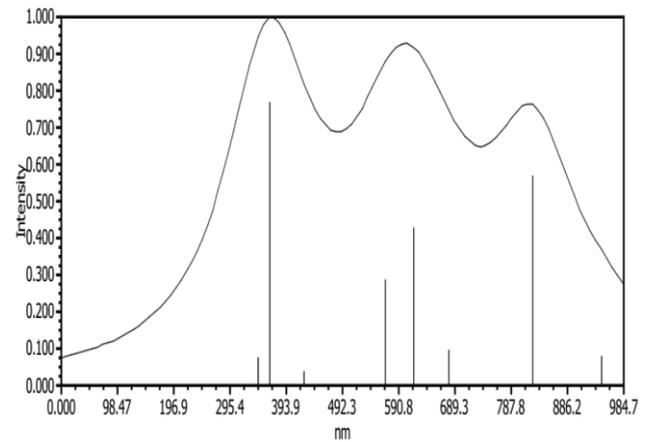
**Figure 17:** Spectre IR du complexe 11



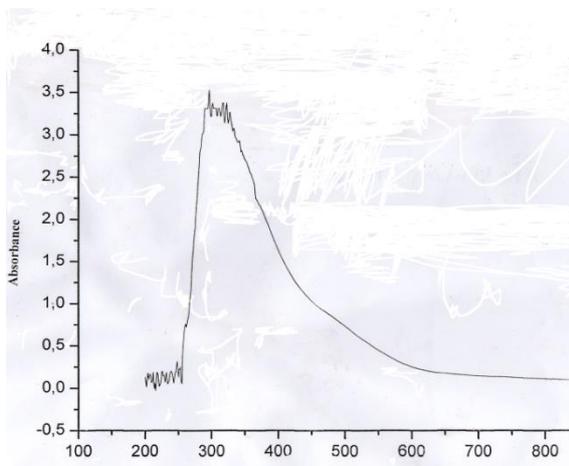
**Figure 18:** Spectre IR du complexe 12



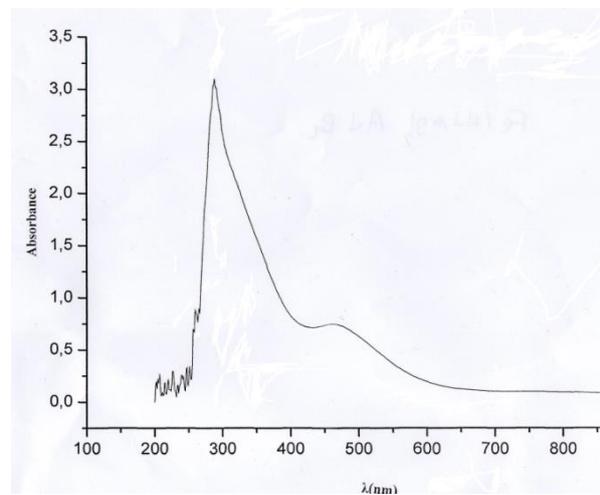
**Figure 19:** Spectre UV-visible du complexe 3



**Figure 20:** Spectre électronique théorique du complexes 3.



**Figure 21:** Spectre UV-visible du complexe 4



**Figure 22:** Spectre UV-visible du complexe 5

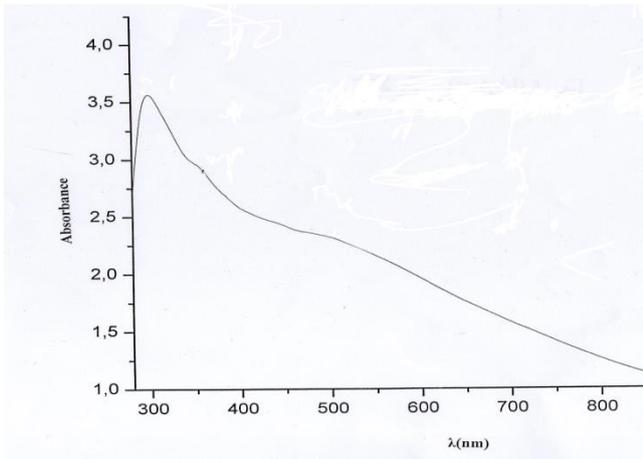


Figure 23: Spectre UV-visible du complexe 6

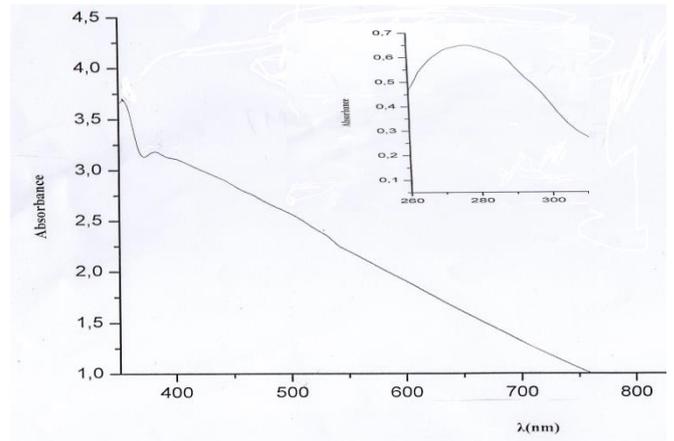


Figure 24: Spectre UV-visible du complexe 7

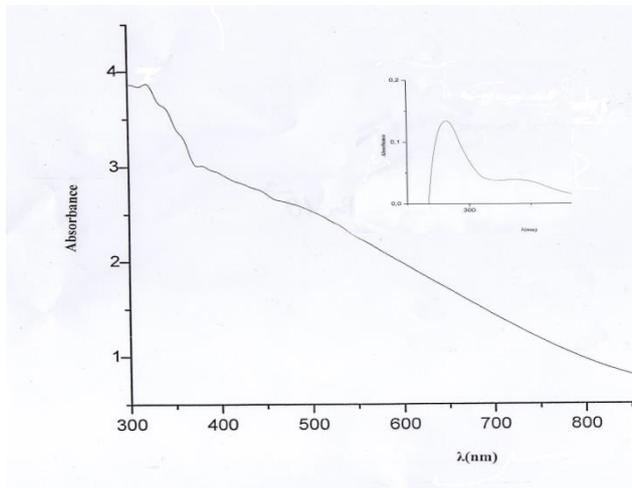


Figure 25: Spectre UV-visible du complexe 8

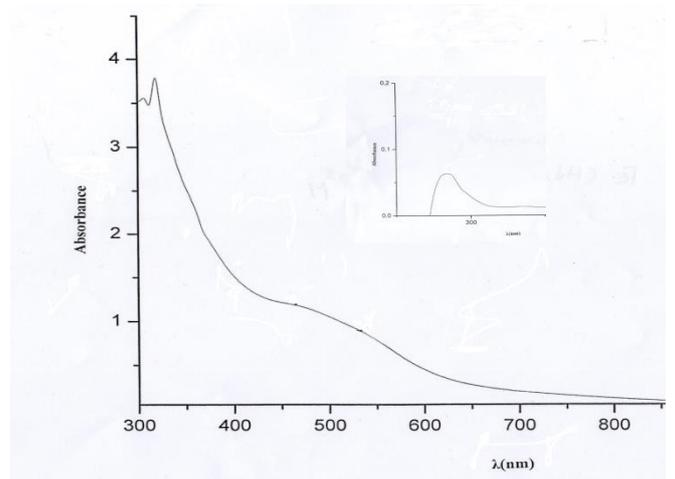


Figure 26: Spectre UV-visible du complexe 9

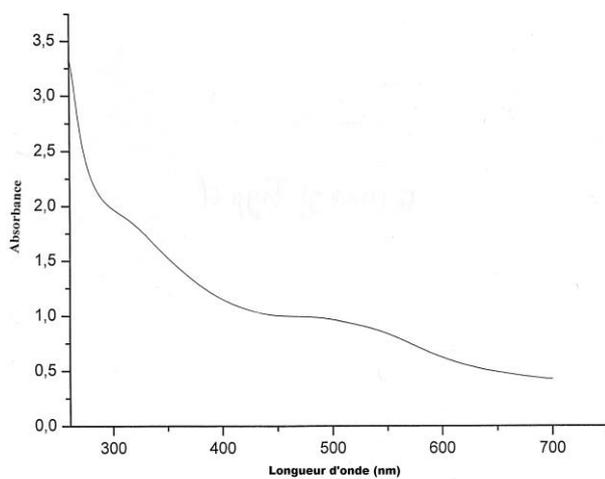


Figure 27: Spectre UV-visible du complexe 10

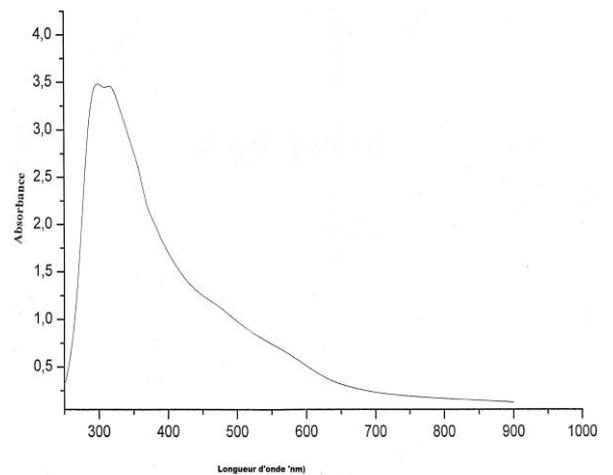
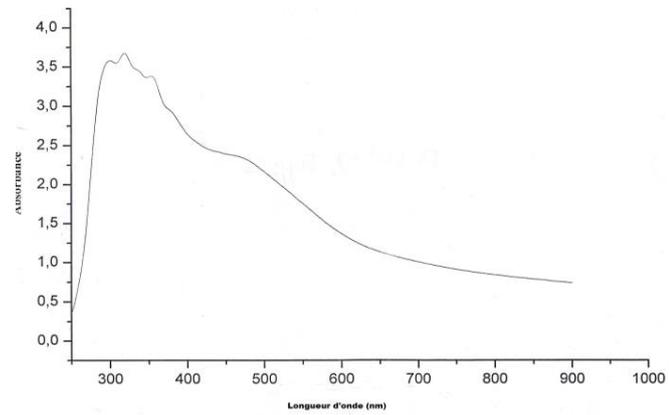
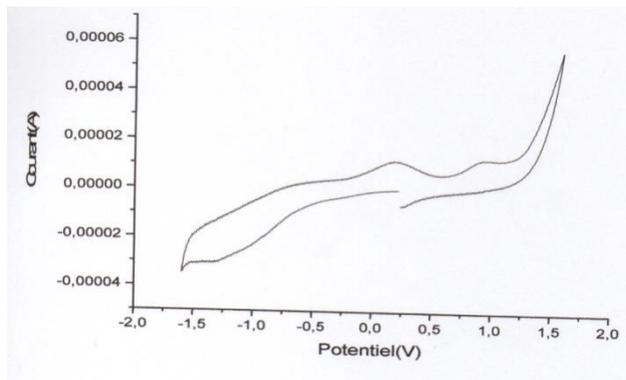


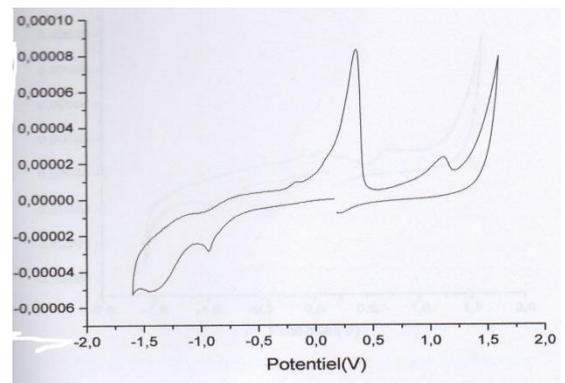
Figure 28: Spectre UV-visible du complexe 11



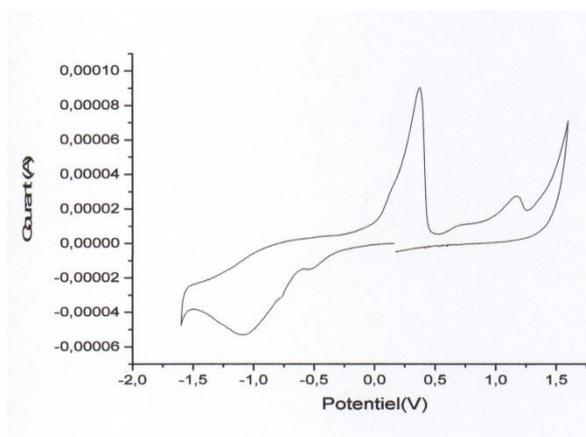
**Figure 29:** Spectre UV-visible du complexe 12



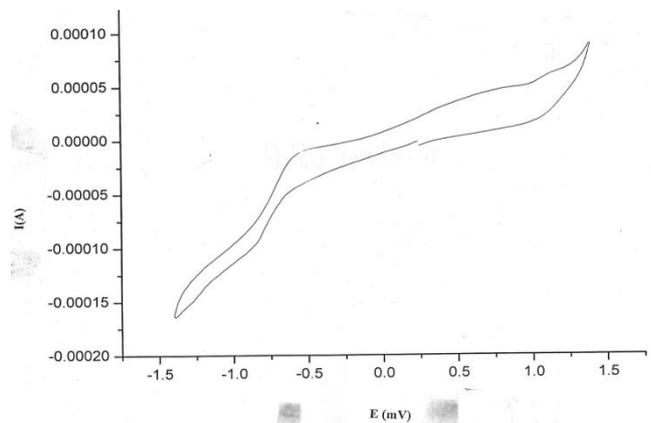
**Figure 30:** Voltamogramme cyclique de H<sub>2</sub>dmg



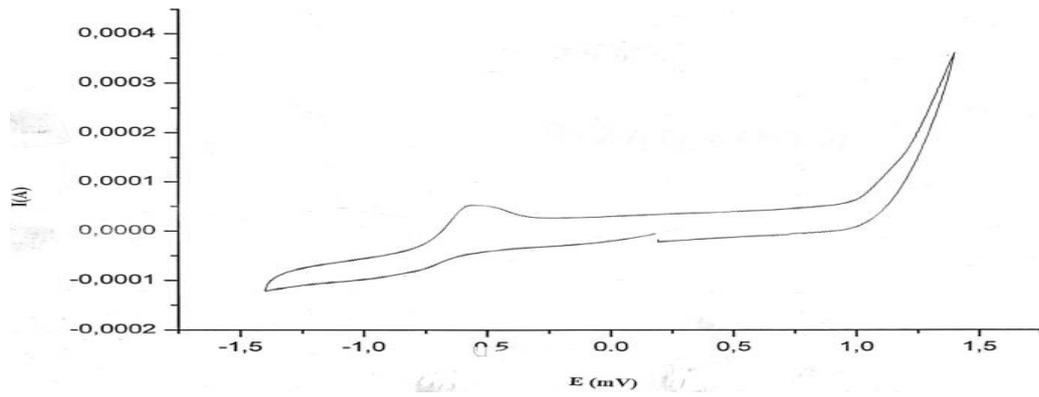
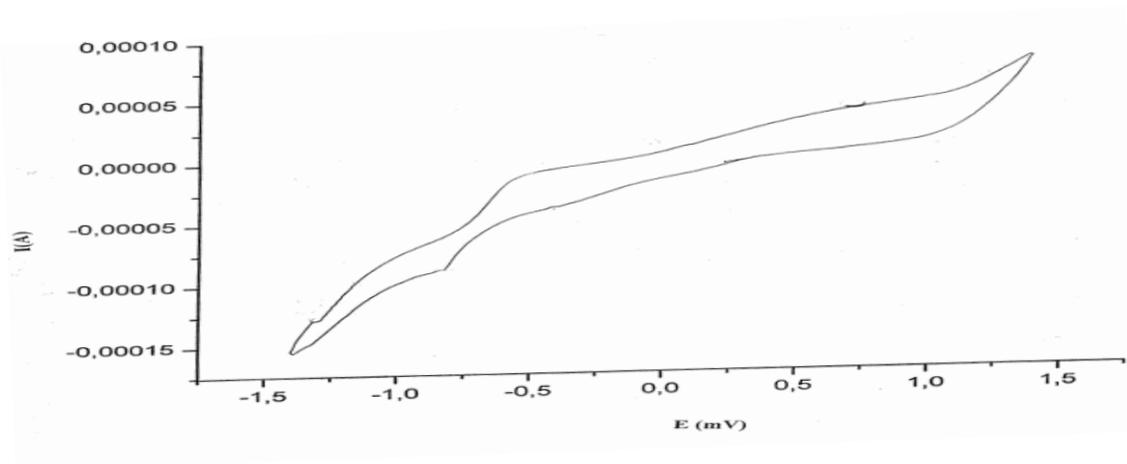
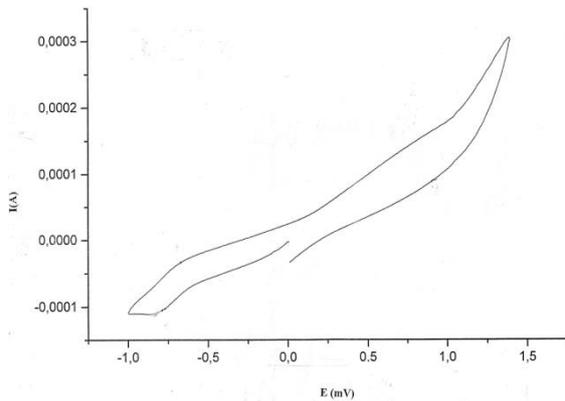
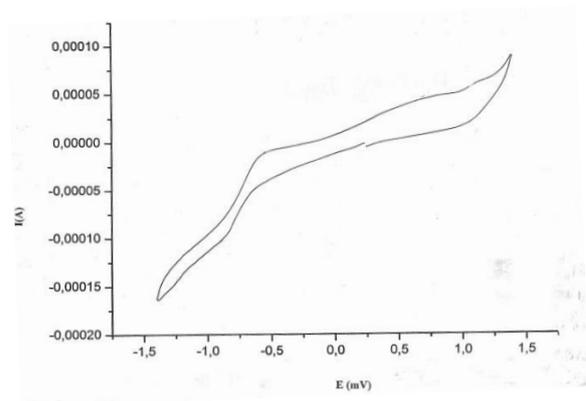
**Figure 31:** Voltamogramme cyclique de la guanine



**Figure 32:** Voltamogramme cyclique de l'adenine



**Figure 33:** Voltamogramme cyclique du complexe 1

**Figure 34:** Voltamogramme cyclique du complexe 3**Figure 35:** Voltamogramme cyclique du complexe 4**Figure 36:** Voltamogramme cyclique du complexe 5**Figure 37:** Voltamogramme cyclique du complexe 7

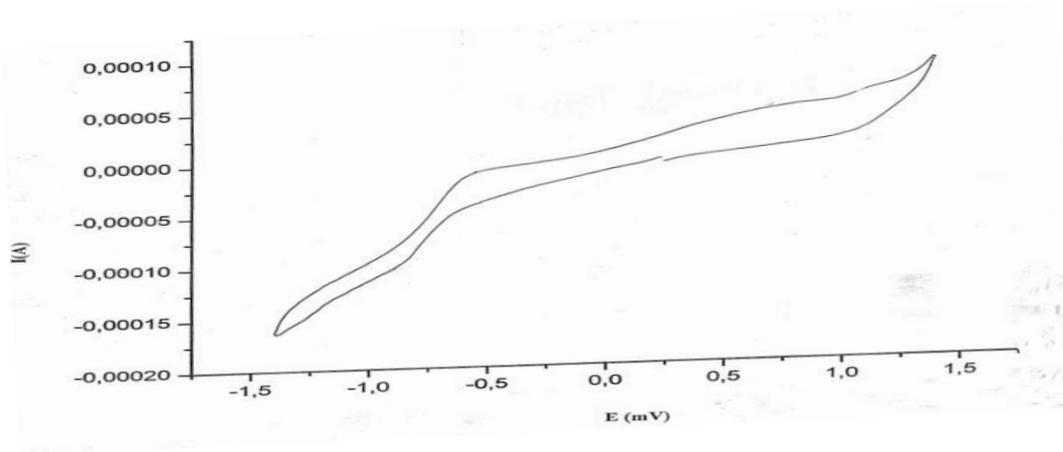


Figure 38: Voltammogramme cyclique du complexe 6

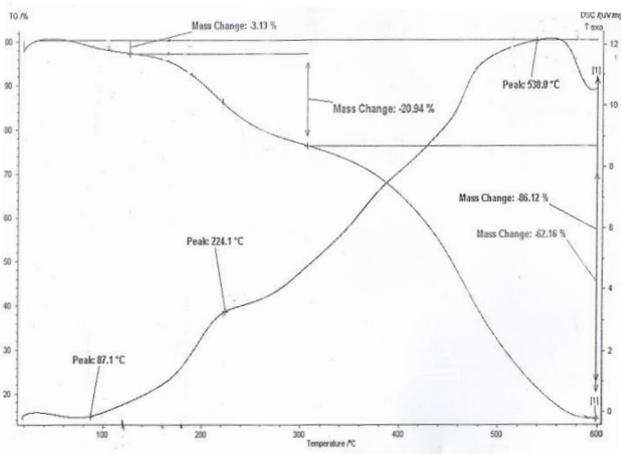


Figure 40: Thermogramme du complexe 1

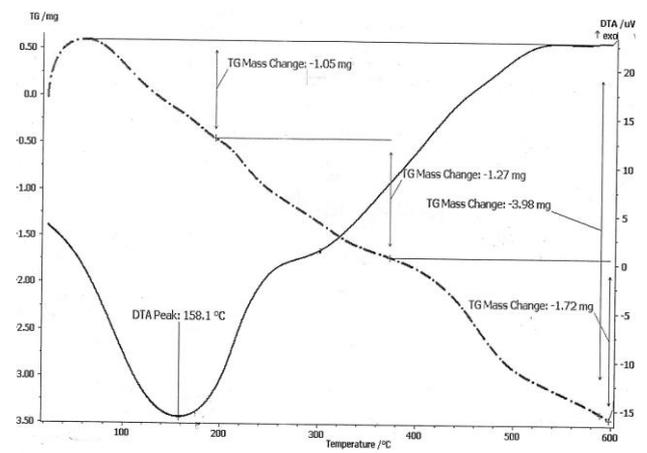


Figure 41: Thermogramme du complexe 4

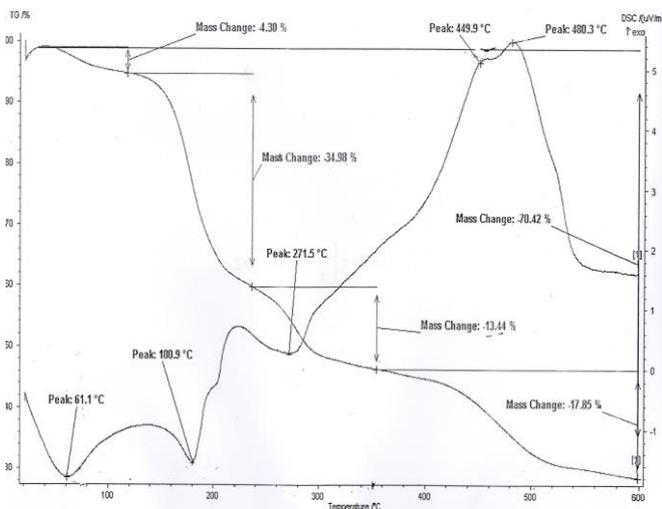


Figure 42: Thermogramme du complexe 5

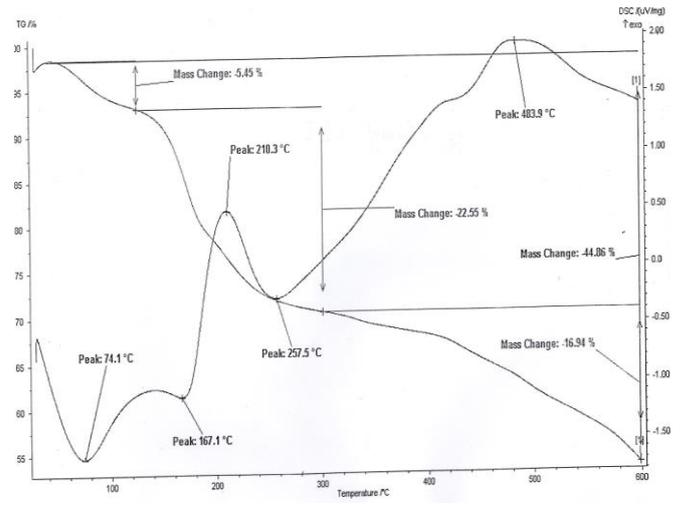


Figure 43: Thermogramme du complexe 6

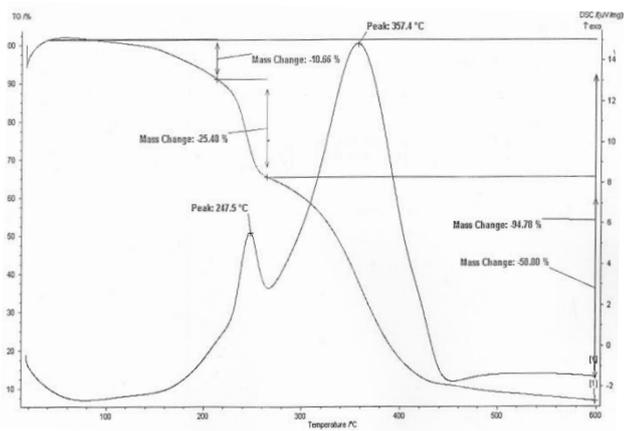


Figure 44: Thermogramme du complexe 9

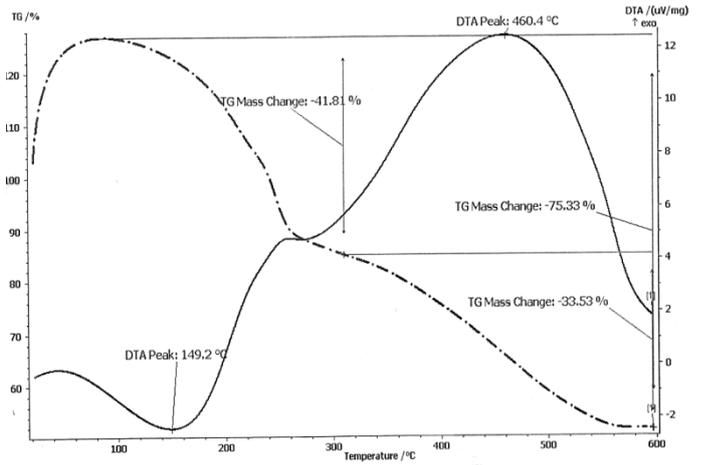


Figure 45: Thermogramme du complexe 10

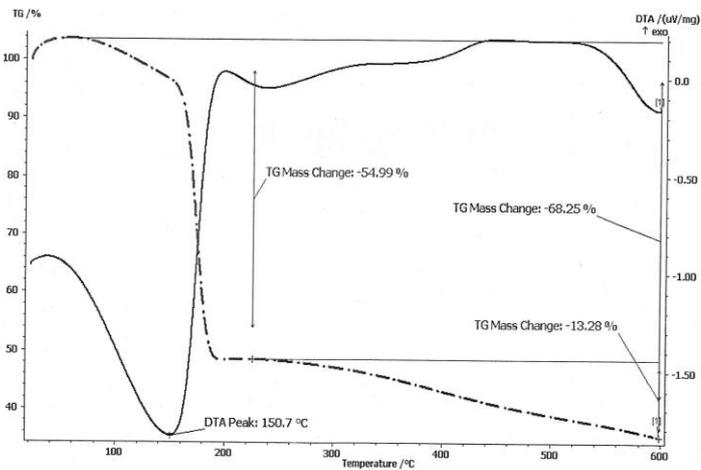


Figure 46: Thermogramme du complexe 11

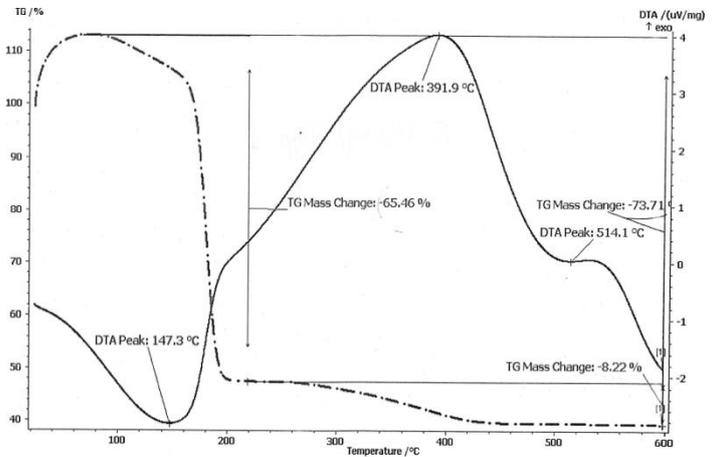
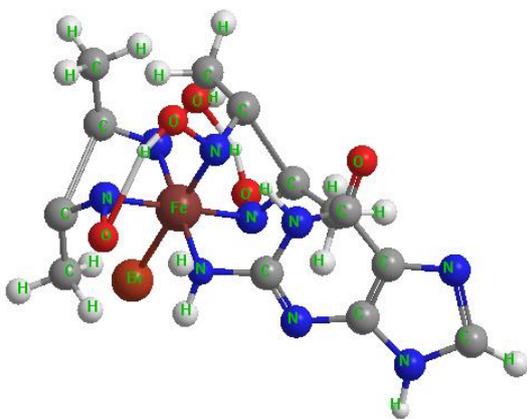
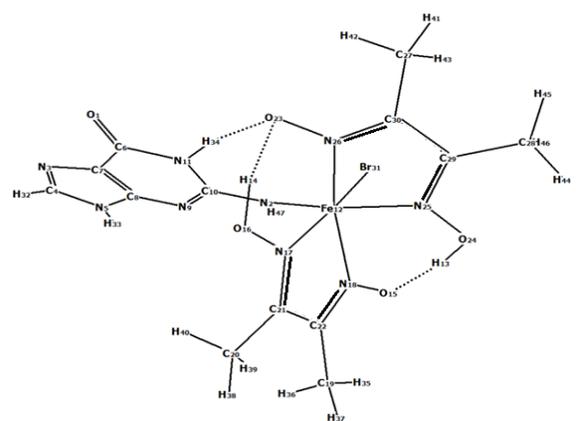
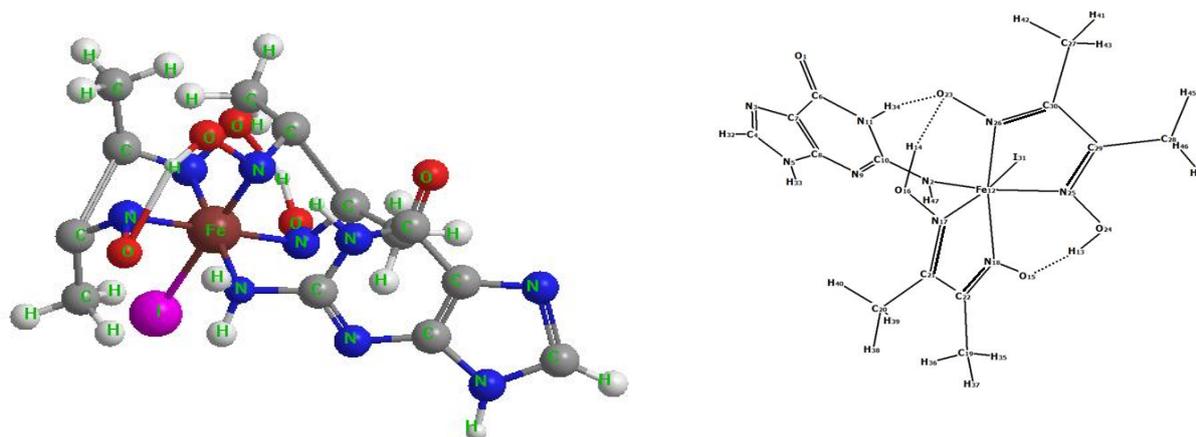


Figure 47: Thermogramme du complexe 12

Figure 48: Structure de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua}) \text{Br}]4\text{H}_2\text{O}$ 



**Figure 49:** Structure de  $\text{Fe}[(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})\text{I}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Tableau 1 :** Les valeurs des distances entre les atomes et les angles entre les liaisons du complexe 1

liaison	distance	angle	valeur
R(1-6)	1.248	A(1-6-7)	128.56
R(2-10)	1.370	A(1-6-11)	120.89
R(2-12)	1.834	A(10-2-12)	141.71
R(2-47)	1.027	A(10-2-47)	110.12
R(3-4)	1.342	A(2-10-9)	117.43
R(3-7)	1.387	A(2-10-11)	119.53
R(4-5)	1.391	A(12-2-47)	108.14
R(4-32)	1.080	A(2-12-17)	91.03
R(5-8)	1.390	A(2-12-18)	97.94
R(5-33)	1.012	A(2-12-25)	163.66
R(6-7)	1.460	A(2-12-26)	104.82
R(6-11)	1.432	A(2-12-31)	83.08
R(7-8)	1.421	A(4-3-7)	105.09
R(8-9)	1.353	A(3-4-5)	112.34
R(9-10)	1.355	A(3-4-32)	124.81
R(10-11)	1.378	A(3-7-6)	130.60
R(11-34)	1.040	A(3-7-8)	110.50
R(12-17)	2.024	A(5-4-32)	122.85
R(12-18)	1.978	A(4-5-8)	106.92
R(12-25)	1.998	A(4-5-33)	127.49
R(12-26)	1.931	A(8-5-33)	125.59
R(12-31)	2.347	A(5-8-7)	105.14
R(13-24)	1.039	A(5-8-9)	127.14
R(14-16)	1.020	A(7-6-11)	110.54
R(15-18)	1.336	A(6-7-8)	118.88
R(16-17)	1.408	A(6-11-10)	126.09
R(17-21)	1.317	A(6-11-34)	117.24
R(18-22)	1.329	A(7-8-9)	127.72
R(19-22)	1.503	A(8-9-10)	113.60
R(19-35)	1.095	A(9-10-11)	123.01
R(19-36)	1.100	A(10-11-34)	116.25
R(19-37)	1.094	A(11-34-23)	166.78
R(20-21)	1.504	A(17-12-18)	77.98
R(20-38)	1.095	A(17-12-25)	105.26
R(20-39)	1.099	A(17-12-26)	85.44
R(20-40)	1.093	A(17-12-31)	173.14
R(21-22)	1.462	A(12-17-16)	128.19

R(23-26)	1.359	A(12-17-21)	116.25
R(24-25)	1.390	A(18-12-25)	84.56
R(25-29)	1.321	A(18-12-26)	152.01
R(26-30)	1.329	A(18-12-31)	99.29
R(27-30)	1.501	A(12-18-15)	120.63
R(27-41)	1.096	A(12-18-22)	117.28
R(27-42)	1.100	A(25-12-26)	78.20
R(27-43)	1.093	A(25-12-31)	80.58
R(28-29)	1.501	A(12-25-24)	124.35
R(28-44)	1.098	A(12-25-29)	117.02
R(28-45)	1.097	A(26-12-31)	99.43
R(28-46)	1.091	A(12-26-23)	120.52
R(29-30)	1.457	A(12-26-30)	118.67
R(13-15)	1.552	A(13-24-25)	105.74
R(14-23)	1.632	A(24-13-15)	158.52
R(23-34)	1.740	A(14-16-17)	105.57
		A(16-14-23)	155.62
		A(15-18-22)	121.95
		A(18-15-13)	96.00
		A(16-17-21)	115.23
		A(17-21-20)	123.34
		A(17-21-22)	113.28
		A(18-22-19)	121.48
		A(18-22-21)	113.72
		A(22-19-35)	109.18
		A(22-19-36)	111.03
		A(22-19-37)	111.58
		A(19-22-21)	124.62
		A(35-19-36)	107.04
		A(35-19-37)	109.75
		A(36-19-37)	108.14
		A(21-20-38)	110.78
		A(21-20-39)	110.60
		A(21-20-40)	110.19
		A(20-21-22)	123.30
		A(38-20-39)	107.96
		A(38-20-40)	109.81
		A(39-20-40)	107.41
		A(23-26-30)	119.42
		A(26-23-14)	95.88
		A(26-23-34)	116.36
		A(24-25-29)	116.78
		A(25-29-28)	124.15
		A(25-29-30)	111.84
		A(26-30-27)	121.39
		A(26-30-29)	113.23
		A(30-27-41)	110.04
		A(30-27-42)	110.32
		A(30-27-43)	111.54
		A(27-30-29)	125.31
		A(41-27-42)	106.36
		A(41-27-43)	109.62
		A(42-27-43)	108.81
		A(29-28-44)	110.94
		A(29-28-45)	110.18
		A(29-28-46)	110.12
		A(28-29-30)	123.99
		A(44-28-45)	107.67
		A(44-28-46)	108.85
		A(45-28-46)	109.01
		A(14-23-34)	75.64

**Tableau 2:** Les valeurs des distances entre les atomes et les angles entre les liaisons du complexe 2

Liaison	Distance	Angle	Valeur
R(1-6)	1.248	A(1-6-7)	128.41
R(2-10)	1.369	A(1-6-11)	120.96
R(2-12)	1.845	A(10-2-12)	141.98
R(2-47)	1.027	A(10-2-47)	109.07
R(3-4)	1.342	A(2-10-9)	116.99
R(3-7)	1.386	A(2-10-11)	120.03
R(4-5)	1.391	A(12-2-47)	108.91
R(4-32)	1.080	A(2-12-17)	90.33
R(5-8)	1.390	A(2-12-18)	97.22
R(5-33)	1.012	A(2-12-25)	163.73
R(6-7)	1.461	A(2-12-26)	105.08
R(6-11)	1.431	A(2-12-31)	82.41
R(7-8)	1.422	A(4-3-7)	105.09
R(8-9)	1.352	A(3-4-5)	112.35
R(9-10)	1.358	A(3-4-32)	124.79
R(10-11)	1.377	A(3-7-6)	130.63
R(11-34)	1.044	A(3-7-8)	110.52
R(12-17)	2.016	A(5-4-32)	122.86
R(12-18)	1.983	A(4-5-8)	106.92
R(12-25)	1.982	A(4-5-33)	127.47
R(12-26)	1.940	A(8-5-33)	125.62
R(12-31)	2.525	A(5-8-7)	105.12
R(13-24)	1.042	A(5-8-9)	127.19
R(14-16)	1.021	A(7-6-11)	110.63
R(15-18)	1.340	A(6-7-8)	118.83
R(16-17)	1.408	A(6-11-10)	126.08
R(17-21)	1.317	A(6-11-34)	117.24
R(18-22)	1.331	A(7-8-9)	127.69
R(19-22)	1.504	A(8-9-10)	113.68
R(19-35)	1.093	A(9-10-11)	122.96
R(19-36)	1.099	A(10-11-34)	116.40
R(19-37)	1.097	A(11-34-23)	167.43
R(20-21)	1.503	A(17-12-18)	78.06
R(20-38)	1.092	A(17-12-25)	105.85
R(20-39)	1.098	A(17-12-26)	85.82
R(20-40)	1.096	A(17-12-31)	172.28
R(21-22)	1.462	A(12-17-16)	128.09
R(23-26)	1.360	A(12-17-21)	116.38
R(24-25)	1.390	A(18-12-25)	84.76
R(25-29)	1.323	A(18-12-26)	152.50
R(26-30)	1.332	A(18-12-31)	100.16
R(27-30)	1.502	A(12-18-15)	120.57
R(27-41)	1.099	A(12-18-22)	117.12
R(27-42)	1.092	A(25-12-26)	78.34
R(27-43)	1.098	A(25-12-31)	81.35
R(28-29)	1.500	A(12-25-24)	125.37
R(28-44)	1.097	A(12-25-29)	117.40
R(28-45)	1.092	A(26-12-31)	98.57
R(28-46)	1.098	A(12-26-23)	120.23
R(29-30)	1.455	A(12-26-30)	118.32
R(13-15)	1.544	A(13-24-25)	105.57
R(14-23)	1.629	A(24-13-15)	158.61
R(23-34)	1.703	A(14-16-17)	105.51
		A(16-14-23)	156.07
		A(15-18-22)	122.04
		A(18-15-13)	96.56
		A(16-17-21)	114.95
		A(17-21-20)	122.52
		A(17-21-22)	113.38
		A(18-22-19)	122.15

	A(18-22-21)	113.61
	A(22-19-35)	109.11
	A(22-19-36)	111.11
	A(22-19-37)	111.35
	A(19-22-21)	124.10
	A(35-19-36)	108.38
	A(35-19-37)	109.17
	A(36-19-37)	107.66
	A(21-20-38)	111.37
	A(21-20-39)	110.47
	A(21-20-40)	110.00
	A(20-21-22)	124.02
	A(38-20-39)	108.81
	A(38-20-40)	109.68
	A(39-20-40)	106.38
	A(23-26-30)	119.91
	A(26-23-14)	96.34
	A(26-23-34)	116.47
	A(24-25-29)	115.75
	A(25-29-28)	122.60
	A(25-29-30)	112.09
	A(26-30-27)	122.64
	A(26-30-29)	112.99
	A(30-27-41)	110.58
	A(30-27-42)	109.50
	A(30-27-43)	111.17
	A(27-30-29)	124.35
	A(41-27-42)	108.64
	A(41-27-43)	107.64
	A(42-27-43)	109.25
	A(29-28-44)	110.77
	A(29-28-45)	111.52
	A(29-28-46)	109.33
	A(28-29-30)	125.29
	A(44-28-45)	109.23
	A(44-28-46)	106.51
	A(45-28-46)	109.35
	A(14-23-34)	78.15

**Tableau 3 :** Les valeurs des distances entre les atomes et les angles entre les liaisons du complexe 3

liaison	distance	angle	valeur
R(1-6)	1.247	A(1-6-7)	128.1
R(2-10)	1.373	A(1-6-11)	121.1
R(2-12)	1.857	A(10-2-12)	142.7
R(2-47)	1.027	A(10-2-47)	107.7
R(3-4)	1.344	A(2-10-9)	115.9
R(3-7)	1.385	A(2-10-11)	121.0
R(4-5)	1.390	A(12-2-47)	109.6
R(4-32)	1.080	A(2-12-17)	91.0
R(5-8)	1.391	A(2-12-18)	96.8
R(5-33)	1.012	A(2-12-25)	162.0
R(6-7)	1.462	A(2-12-26)	104.0
R(6-11)	1.431	A(2-12-31)	78.3
R(7-8)	1.422	A(4-3-7)	105.1
R(8-9)	1.349	A(3-4-5)	112.4
R(9-10)	1.360	A(3-4-32)	124.7
R(10-11)	1.374	A(3-7-6)	130.7
R(11-34)	1.053	A(3-7-8)	110.5
R(12-17)	1.997	A(5-4-32)	122.9
R(12-18)	1.979	A(4-5-8)	106.9
R(12-25)	1.962	A(4-5-33)	127.5
R(12-26)	1.951	A(8-5-33)	125.7

R(12-31)	2.757	A(5-8-7)	105.1
R(13-24)	1.050	A(5-8-9)	127.3
R(14-16)	1.025	A(7-6-11)	110.8
R(15-18)	1.349	A(6-7-8)	118.8
R(16-17)	1.407	A(6-11-10)	125.9
R(17-21)	1.318	A(6-11-34)	117.0
R(18-22)	1.332	A(7-8-9)	127.5
R(19-22)	1.504	A(8-9-10)	113.8
R(19-35)	1.093	A(9-10-11)	123.1
R(19-36)	1.100	A(10-11-34)	117.1
R(19-37)	1.097	A(11-34-23)	168.0
R(20-21)	1.503	A(17-12-18)	78.7
R(20-38)	1.092	A(17-12-25)	107.0
R(20-39)	1.098	A(17-12-26)	87.0
R(20-40)	1.096	A(17-12-31)	169.1
R(21-22)	1.464	A(12-17-16)	126.9
R(23-26)	1.366	A(12-17-21)	116.4
R(24-25)	1.391	A(18-12-25)	85.9
R(25-29)	1.326	A(18-12-26)	154.9
R(26-30)	1.334	A(18-12-31)	100.6
R(27-30)	1.502	A(12-18-15)	121.2
R(27-41)	1.099	A(12-18-22)	116.7
R(27-42)	1.092	A(25-12-26)	78.7
R(27-43)	1.098	A(25-12-31)	83.7
R(28-29)	1.500	A(12-25-24)	125.3
R(28-44)	1.098	A(12-25-29)	117.7
R(28-45)	1.092	A(26-12-31)	97.3
R(28-46)	1.097	A(12-26-23)	121.3
R(29-30)	1.455	A(12-26-30)	117.6
R(13-15)	1.522	A(13-24-25)	105.5
R(14-23)	1.616	A(24-13-15)	160.3
R(23-34)	1.636	A(14-16-17)	105.6
		A(16-14-23)	158.7
		A(15-18-22)	121.4
		A(18-15-13)	96.3
		A(16-17-21)	115.5
		A(17-21-20)	122.5
		A(17-21-22)	113.4
		A(18-22-19)	122.4
		A(18-22-21)	113.5
		A(22-19-35)	108.9
		A(22-19-36)	111.3
		A(22-19-37)	111.4
		A(19-22-21)	124.0
		A(35-19-36)	108.2
		A(35-19-37)	109.3
		A(36-19-37)	107.7
		A(21-20-38)	111.3
		A(21-20-39)	110.5
		A(21-20-40)	110.0
		A(20-21-22)	124.2
		A(38-20-39)	108.8
		A(38-20-40)	109.6
		A(39-20-40)	106.4
		A(23-26-30)	119.0
		A(26-23-14)	96.2
		A(26-23-34)	113.3
		A(24-25-29)	115.8
		A(25-29-28)	122.5
		A(25-29-30)	112.3
		A(26-30-27)	122.8
		A(26-30-29)	112.9
		A(30-27-41)	110.7
		A(30-27-42)	109.4

---

	A(30-27-43)	111.2
	A(27-30-29)	124.2
	A(41-27-42)	108.8
	A(41-27-43)	107.6
	A(42-27-43)	109.1
	A(29-28-44)	110.7
	A(29-28-45)	111.5
	A(29-28-46)	109.5
	A(28-29-30)	125.2
	A(44-28-45)	109.2
	A(44-28-46)	106.4
	A(45-28-46)	109.4
	A(14-23-34)	85.6

## Résumé

De nouveaux complexes mixtes de fer(III) de formule générale  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{B}) \text{ ou } (\text{A})\text{X}] n\text{H}_2\text{O}$  avec la Hdmg= monoanion de diméthylglyoxime, B= guanine ou adénine, A= tyrosine ou tryptophane, X= Cl, Br ou I, ont été préparés et caractérisés par l'analyse élémentaire, conductimétrie, spectroscopie UV-visible et IR, les résultats de ces techniques ont révélé que les complexes sont électrolytes. Les complexes préparés sont solides, insolubles dans l'eau et l'éthanol, solubles dans la diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). Des études spectroscopiques ont montré que les complexes synthétisés ont une structure pseudo-octaédrique où les deux monoanions de la diméthylglyoxime sont dans le plan équatorial, la guanine ou l'adénine ; la tyrosine ou le tryptophane et X occupent les deux sites de coordination axiale. L'étude électrochimique réalisée sur les complexes a révélée la réduction de l'ion central de Fe(III) en Fe(II). L'analyse thermogravimétrie effectuée sur l'ensemble de complexes, conduit à la formation d'un fer-oxime. L'optimisation de la géométrie des complexes a été réalisée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). L'évolution du pouvoir antioxydant des complexes a été réalisée en utilisant le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl), les résultats ont montré que les complexes ont une activité antioxydante par comparaison à un anti oxydant témoin (acide ascorbique).

## Abstract

A new series of Iron(III) complexes of general formula  $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{B}) \text{ ou } (\text{A})\text{X}] n\text{H}_2\text{O}$ , where Hdmg=monoanion of dimethylglyoxime, B=guanine or adenine, A=tyrosine or tryptophane and X=Cl, Br or I have been prepared and characterized by elemental analysis, conductivity, infrared spectra and electronic spectra. The mode of bonding and geometry of the Fe(III) complexes have been inferred from the spectral data, an octahedral geometry is ascribed for all the Fe(III) complexes. In these compounds, two dimethylglyoximate monoanions bond to the metal in the equatorial plane have been formed. The two axial sites being occupied by the guanine or adenine, tyrosine or tryptophane and halogen moieties. The voltammetry experiments have been performed on the complexes to evaluate the redox process of Fe(III)/Fe(II) couple. The thermal behavior analysis performed on the set of complexes leads to the formation of an iron oxime. The geometry of the complexes has been realized by using density functional theory (DFT). The evolution of the antioxidant power of the complexes was carried out using the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), the results showed that the complexes have antioxidant activity compared to a control anti-oxidant (ascorbic acid).