

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHARMACEUTIQUE

THEME

**Synthèse et caractérisation des complexes mixtes de Cu(II) et de Ni(II)
avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés et une série des
bases puriques**

Présenté par : **CHAUCHE**
DJENADI

Sonia
Nabila

Soutenu publiquement, le / 07/ 2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme AMAR Anissa</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mme BERRADJ Hadda</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme KICHOU Nora</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord le bon DIEU tout-puissant de nous avoir accordé santé, patience, courage et volonté pour arriver à la fin de notre projet de fin d'études.

Nos sincères remerciements sont adressés aussi à :

M^{me} BERRADJ, notre chère promotrice, de nous avoir toujours mis sur la bonne voie, d'être toujours présente pour nous redonner confiance en nous,

Nous tenons à vous exprimer toute notre gratitude pour votre aide,

Vos précieux conseils tout au long du travail.

Nous tenons aussi à témoigner notre reconnaissance aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer et de juger notre travail et en apporter des améliorations.

Nous sommes extrêmement reconnaissants aux membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) et les membres du laboratoire d'électrochimie pour leur serviabilité.

Nous remercions enfin nos enseignants et nos familles et tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'achèvement de ce projet.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail de fin d'études A :

*Mes chers parents qui m'ont beaucoup aidés
matériellement et moralement.*

Ma sœur CYLIA et mon frère FATAH,

Ma famille, mes amies,

À ma camarade et sœur NABILA ainsi que sa famille.

Particulièrement à mes enseignants qu'ont

contribués à l'élaboration de ce travail



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Deux âmes les plus chères au monde mon père et
ma mère qui m'ont toujours soutenu et
accompagné durant ma vie.*

*A mes chères sœurs SORAYA et MICIA.
Mes chers frères NADIR et le petit ange MAHDI à qui
je souhaite la réussite dans la vie.*

*A ma tante FERROUDJA, son mari SAMIR et
son fils ARIS.*

*Mes cousins et mes cousines surtout MASSI,
LAMOUCHE, MALIKA, MOUNIA, NIRA
et BARIMA.*

A mes chers amies SAMIA et SORAYA.

*À ma camarade et sœur SONIA ainsi que
sa famille.*

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Cuivre.....	3
Figure I.2: Nickel.....	4
Figure I.3: Structure de la diméthylglyoxime	5
Figure I.4: Structure générale des acides aminés.....	6
Figure I.5: Structures des bases azotées	8
Figure II.1: Dispositif de synthèse des complexes	11
Figure IV.1: Spectre IR du complexe [Cu(Hdmg)(Trp)].....	22
Figure IV.2: Spectre IR du complexe [Ni(Hdmg)(Lys-Cl)].....	22
Figure IV.3: Spectre UV-Visible du complexe [Cu(Hdmg)(Pro)].....	25
Figure IV.4: Spectre UV-Visible du complexe [Ni (Hdmg)(Trp)].....	26
Figure IV.5: Spectre IR du complexe [Cu(Hdmg)(Ade)]2NO ₃	29
Figure IV.6: Spectre IR du complexe [Ni(Hdmg)(Gua)].....	30
Figure IV.7: Spectre UV-Visible du complexe [Cu(Hdmg)(Gua)].....	33
Figure IV.8: Spectre UV-Visible du complexe [Ni(Hdmg)(Ade)(H ₂ O) ₂]NO ₃	33
Figure IV.9: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu(Hdmg)(Gua)].....	36
Figure IV.10: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H ₂ O) ₂].....	36
Figure IV.11: Voltamogramme cyclique de sel de Cu(NO ₃).3H ₂ O.....	37
Figure IV.12: Voltamogramme cyclique de sel Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.....	38
Figure IV.13: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu(Hdmg)(Pro)].....	38
Figure IV.14: Voltamogramme cyclique du complexe [Ni(Hdmg)(Ade)(H ₂ O) ₂] NO ₃	39
Figure V.1: Réduction du radical DPPH.....	43
Figure V.2: Activité antioxydant des complexes en utilisant le dosage DPPH	46

(IC₅₀ = mg / ml)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de cuivre.....	4
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques de nickel	5
Tableau I.3: Classification des acides aminés	7
Tableau I.4: Propriétés physico-chimique des acides aminés utilisées.....	7
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des complexes avec les acides aminés.....	19
Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des complexes avec les bases puriques.....	20
Tableau IV.1: Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands.....	23
Tableau IV.2: Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes avec les acides aminés.....	24
Tableau IV.3: Données des spectres d'absorption électroniques des ligands.....	26
Tableau IV.4: Données des spectres d'absorption électroniques des complexes avec les acides aminés	27
Tableau IV.5 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands.....	31
Tableau IV.6 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes avec les bases puriques.	32
Tableau IV.7 : Données des spectres d'absorption électroniques des ligands.....	34
Tableau IV.8 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes avec les bases puriques.....	34
Tableau IV.9 : Données électrochimiques des ligands	39
Tableau IV.10 : Données électrochimiques des complexes avec les acides aminés	40
Tableau IV.11 : Données électrochimiques des ligands.....	41
Tableau IV.12 : Données électrochimiques des complexes avec les bases puriques.....	41

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	3
I.2. Aperçu théorique sur les métaux de transitions et les ligands.....	3
I.2.1. Cuivre (II).....	3
I.2.2. Nickel (II).....	4
I.2.3. Diméthylglyoxime.....	5
I.2.4. Acides aminés.....	6
I.2.5. Bases azotés.....	7
I.3. Aperçu théorique sur les complexes métalliques.....	9
I.3.1. généralités des complexes.....	9
I.3.2. Complexes du cuivre (II) et du nickel (II) avec la diméthylglyoxime.....	9
I.3.3. Complexes du cuivre(II) et du nickel (II) avec les acides aminés.....	10
I.3.4. Complexes du cuivre (II) et de nickel (II) avec les bases puriques.....	10

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction.....	11
II.2. Dispositif expérimental.....	11
II.3. Techniques expérimentales	12
II.3.1. Méthodes d'analyses	12
II.3.1.1. Analyse conductimétrique.....	12
II.3.1.2. Point de fusion	12
II.3.2. Méthodes spectroscopiques	13
II.3.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	13
II.3.2.2. Spectroscopie d'absorption ultra violet (UV- Visible).....	14

II.3.3. Méthode électrochimique	15
II.3.3.1. Voltamétrie cyclique	15

CHAPITRE III : SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES

II.1.Introduction.....	17
II.2.Synthèse et préparation des complexes	17
II.2.1. Synthèse des complexes du cuivre	17
II.2.2.Synthèse des complexes du nickel	18
II.3.Propriétés physico-chimique des complexes	19

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES COMPLEXES

IV.1. Introduction	21
IV.2. Caractérisation des complexes avec les acides aminés	21
IV.2.1. Analyse des spectres infrarouges	21
IV.2.2. Analyse des spectres d'adsorption électronique UV-Visible.....	25
IV.3. Caractérisation des complexes avec les bases puriques	28
IV.3.1. Analyse des spectres infrarouges.....	28
IV.3.2. Analyse des spectres d'adsorption électronique UV-Visible.....	33
IV.4. Etude électrochimique	35
IV.4.1.Comportement électrochimique des complexes du cuivre	35
IV.4.2. Comportement électrochimique des complexes de nickel	37

CHAPITRE V : ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE DES COMPLEXES

V.1. introduction	42
V.2.Définition des antioxydants.....	42
V.3.Radicaux libres	42

V.4.Méthodes d'étude de l'activité antioxydante.....	43
V.5. Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes avec les acides aminés et les bases puriques	44
CONCLUSION GENERALE	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	47
ANNEXES	

La chimie de coordination, est l'un des domaines qui suscite le plus d'intérêt en chimie inorganique essentiellement celle des métaux de transition, elle doit son nom à la nature des liaisons dans les composés formés (liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur accepteur) [1,2].

Ces métaux ont une place honorable dans la chimie médicinale, l'utilisation de complexes de métaux de transition comme composés thérapeutiques [3] est devenu de plus en plus prononcée. Ces complexes offrent une grande diversité dans leur action, ont été utilisés en tant qu'un agent anticancéreux [4], anti-infectieux [5] et comme composés antidiabétiques [6].

Les ions métalliques comme le cuivre et le nickel sont parmi les éléments essentiels présents dans beaucoup d'espèces, en l'occurrence les protéines. Cependant, un excès de ces ions dans l'organisme humain peut nuire gravement à la santé. Le cuivre(II) et le nickel(II) sont capables de réagir avec des ligands mono-, bis- et polydentés pour former des composés complexes avec diverses applications (environnementale, biologique et médecine).

Les ligands dioximes réagissent avec plusieurs ions métalliques du tableau périodique. Ils sont connus grâce au rôle important qu'ils jouent en chimie analytique. Ils forment également des complexes solides neutres et stœchiométriques [7].

Les acides aminés, qui représentent l'unité des protéines saisissent l'attention parce qu'ils peuvent se lier à des cations métalliques comme d'autres ligands organiques riches en sites de coordination (un ou deux groupes carboxyles, groupe aminé), en plus, leur mode de coordination est flexible (ligands monodentate, bidentate ou tridentate) [8]. Les complexes métalliques d'acides aminés jouent un rôle important dans le domaine de la chimie bio-inorganique.

La coordination de métaux avec des acides aminés a fait l'objet d'un grand nombre d'études car ce sont des systèmes simples pouvant servir de modèle des systèmes métalloprotéiniques. Leurs propriétés physiques (structures cristallines, propriétés optiques, structure électronique et propriétés magnétiques) ont été largement décrites [7].

L'adénine (Ade) et la guanine (Gua), constituent les deux bases puriques, ce sont les éléments constitutifs de l'ADN (l'acide désoxyribonucléique) et de l'ARN (l'acide ribonucléique) jouant un rôle crucial dans le stockage de l'information génétique et dans la biosynthèse des protéines [9]. Les complexes métalliques avec les bases puriques ont de nombreuses applications dans la reconnaissance moléculaire [10], la catalyse [11].

Dans ce travail, nous avons rapporté la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes mixte de cuivre(II) et de nickel (II) avec la diméthylglyoxime comme ligand primaire, une série d'acides aminés (lysine- monochlorhydrique, tryptophane, proline et tyrosine), les bases puriques (adénine et guanine) comme ligands secondaires.

Une étude électrochimique a été réalisée sur ces complexes afin d'évaluer leurs propriétés redox.

Notre travail a consisté également à étudier l'activité antioxydante de ces complexes. Cette activité a été réalisée en utilisant la méthode de réduction de 2, 2- diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

Le plan adopté, pour la présentation de nos résultats, est organisé comme suit :

- Chapitre I : est consacré à la synthèse bibliographique sur les métaux et les ligands utilisés dans ce travail.
- Chapitre II : nous décrivons les différentes techniques de caractérisation des composés obtenus.
- Chapitre III : Dans ce chapitre, nous donnons les modes opératoires de synthèse et les propriétés analytiques des complexes.
- Chapitre IV : Il est réservé à l'interprétation des résultats de la caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques.
- Chapitre V : cette dernière partie de ce travail a été consacrée à l'activité antioxydante.

I. 1.Introduction

Dans cette partie théorique nous allons présenter les métaux de transition, cuivre, nickel et les différentes molécules organiques, utilisées comme ligands dans la synthèse de nos complexes de coordination. Afin de comprendre les modes de liaison et justifier le sujet de recherche abordé dans ce travail.

I.2.Aperçu théorique sur les métaux de transition et les ligands utilisés

I.2.1. Métaux de transition

Un élément de transition est un élément qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes, Parmi les métaux de transition les plus abondant et les plus actifs dans le corps humain on peut citer le cuivre, le nickel et le cobalt [12].

❖ Cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif, un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. Un métal de transition ductile et malléable, de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique [13].



Figure I.1 : Cuivre natif

A l'état pur il est très résistant à la corrosion. Il possède une orbitale s occupée par un seul électron et la sous-couche d est totalement remplie, ce qui permet la formation de liaisons métalliques. En tant que troisième métal de transition le plus abondant et le plus actif dans le corps humain, le cuivre joue de nombreux rôles critiques dans divers processus biologiques [13].

En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : I et II. Il existe également une forme instable du cuivre(III) (plus rare). Le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, cependant, on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordinence cinq. Cette dernière correspond plus à une pyramide à base carrée. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédrique et tétraédrique [14].

Les complexes de Cu(II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoire [13].

❖ Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Les propriétés chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse molaire	63.546 g.mol⁻¹
Masse volumique	8.9 g.cm⁻³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d¹⁰ 4s¹

❖ Nickel

Le nickel est un élément chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28, métal de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10. L'atome de nickel possède une configuration électronique, [Ar] 3d⁸ 4s² [16].



Figure I.2 : Nickel

Le nickel est un métal dense blanc argenté, plus dur et plus tenace que le fer. Il représente de 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre, et fait partie des groupes des minéraux non ferreux. Le nickel existe dans plusieurs états d'oxydation -1, 0, +2, +3, +4, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+2) dans les conditions environnementales normales.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages.

L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années. Depuis, l'ion Ni(II) joue un rôle important dans le processus biologique et géochimique. L'ion Ni(II) de configuration d^8 a tendance à former des complexes de géométrie carrée-plane et octaédrique d'une grande stabilité.

Le Ni(II) forme des sels avec presque tous les anions en solution aqueuses et en absence d'un ligand complexant fort, il existe sous forme d'un ion vert $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [15].

❖ Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico- chimiques du nickel sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau I.2 : propriétés physico-chimiques du nickel

Numéro atomique	28
Masse molaire	58.71 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8.9 cm ⁻³
Température de fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Isotopes	4
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²

I.2.2.Ligands

Le terme ligand est le plus utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique. Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs ions ou atomes centraux. L'interaction ligand/métal forme une liaison nommée liaison covalente de coordination.

I.2.2.1. Diméthylglyoxime (H₂dmg)

La Diméthylglyoxime est un ligand chélatant avec une bonne capacité à former des complexes mono-, bi- ou trinuéclaires [14].

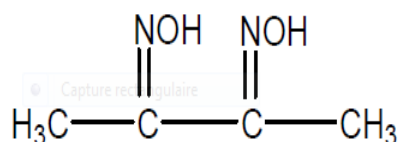


Figure. I.3. Structure de diméthylglyoxime(H₂dmg)

La diméthylglyoxime a été utilisée dans beaucoup de travaux de synthèse et de caractérisation de complexes avec les ions de métaux de transition, elle se comporte souvent lors de la formation de complexes comme un ligand bidentate avec la création de liaisons analogues à celle d'autres α -dioximes.

Le mono anion de la diméthylglyoxime Hdmg^- , avec les deux azotes de la fonction oxime ($=\text{NOH}$) peut chélater des cations métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+}) dans la stœchiométrie 2 : 1 pour former des complexes carrés-plans ou octaédriques dont la structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes [18].

Le groupe oxime ($>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) qui est considéré comme dérivé d'oxy-imine est amphotère avec l'azote légèrement basique et les groupes de l'hydroxyle légèrement acides [19].

I.2.2.2. Acides aminés

❖ Définition

Les acides aminés ou aminoacides sont des molécules chimiques, qui possèdent deux fonctions : une fonction acide carboxylique COOH et une fonction amine NH_2 . La fonction amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire. La position relative des deux fonctions α , β et γ . La structure d'un acide aminé peut être représentée par la formule :



Figure I.4 : Structure générale des acides aminés

Les acides aminés sont considérés comme des principaux agents complexant dans les milieux tampons d'ions métalliques et sont utilisés comme agents chélateurs analytique [14].

Parmi toutes les structures possibles d'acides aminés, les acides α -aminés présentent un intérêt particulier : ils jouent un rôle fondamental dans la constitution des tissus et dans les processus chimiques du vivant [14].

❖ Classification

Les α -amino acides à partir desquels toutes les protéines sont construites sont au nombre de vingt. Ils se différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale (R). Chaque acide aminé aura des propriétés chimiques particulières qui seront déterminées par les caractéristiques de sa chaîne latérale [20].

.Le tableau suivant présente quelques acides aminés et leur classification :

Tableau I.1 : Classification des acides aminés

Aliphatique	Hydroxylés/Soufrés	Cycliques	Aromatiques	Basiques	Acides
Glycine Alanine Valine Leucine Isoleucine	Sérine Cystéine Thréonine Méthionine	Proline	Phénylalanine Tyrosine Tryptophane	Histidine Lysine Arginine	Acide Aspartique Acide Glutamique

Les propriétés physico-chimiques des acides aminés utilisés dans ce travail sont regroupées dans le tableau ci- dessous

Tableau I.2 : les acides aminés utilisés

Acide aminée	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion	pKa	pHi
Lysine- monochloridrique (Lys-Cl)	$C_6H_{15}N_2O_2Cl$	182	224	2.16 -9.06	-
Tryptophane (Trp)	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204.22	290.5	2.46 -9.41	5.89
Proline (Pro)	$C_5H_9NO_2$	115.13	205	1.95 -10.6	6.3
Tyrosine (Tyr)	$C_9H_{11}NO_3$	181.18	343	2.2 -9.21	5.66

❖ Propriétés biologiques

Les acides aminés sont des éléments essentiels des molécules biologiques. Ils jouent un rôle clé dans de nombreux mécanismes de réponse neurochimique, tels que la mémoire, le contrôle de l'appétit et la transmission de douleur. La perturbation de la régulation des acides aminés a été associée à de nombreux troubles tels que les maladies de Huntington, d'Alzheimer et de Parkinson [20, 21].

I.2.3.bases azotés

Les bases azotées sont les composés essentiels de l'ADN et de l'ARN, elles sont composées des bases puriques et de bases pyrimidiques.

I.2.3.1. Bases puriques: ce sont des dérivés de la purine, elles sont principalement l'adénine et la guanine contenues dans l'ADN ou l'ARN.

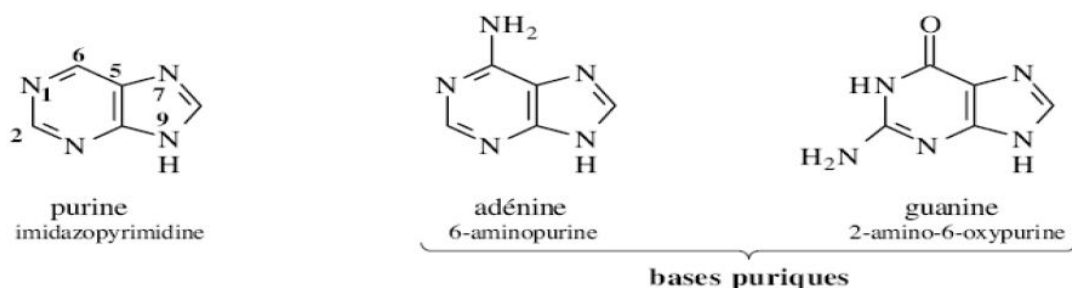


Figure I.5: Structures des bases puriques

❖ Adénine (Ade)

L'adénine est une molécule hétérocyclique, car elle possède en effet plusieurs atomes d'azotes associés en cycle avec des atomes de carbone, sa formule brute est $C_5H_5N_5$, appartenant à la famille des purines. Et aussi une base nucléique entrant dans la constitution des nucléotides, composants de base (ou monomères) des acides nucléiques.

Le point de fusion de l'adénine se situe entre 360 et 365 °C. Il s'agit d'un point de fusion relativement élevé pour un composé organique.

L'adénine est un composé qui possède plusieurs utilités. Au cours de l'évolution, il semble que l'adénine a été un composé « apprécié » par les organismes vivants de par son efficacité. Il s'avère donc qu'au cours de la diversification de l'immense quantité de réactions chimiques se déroulant dans les organismes vivants, l'adénine s'est retrouvée à jouer plusieurs rôles clés

❖ Guanine (Gua)

La guanine est une base azotée de la famille des purines (un cycle pyrimidine fusionné à un cycle imidazole), de formule brute $C_5H_5N_5O$. C'est donc une molécule hétérocyclique, puisque les cycles ne sont pas composés uniquement de carbone (ils contiennent de l'azote).

La guanine participe à la formation de la guanosine (où la guanine est associée à un ribose) qui entre notamment dans la composition des acides nucléiques ADN et ARN. La guanine s'apparie avec la cytosine dans l'ADN comme dans l'ARN et existe sous six formes tautomères dont quatre stéréoisomères et deux tautomères avec un groupe fonctionnel différent.

La guanine s'oxyde plus facilement que l'adénine, son point de fusion élevé (plus de 350°C) reflète les ponts hydrogène entre les groupes oxo et amino entre les molécules.

À cause de ces liaisons intermoléculaires, la guanine est relativement insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides dilués et les bases.

I.3. Aperçu théorique sur les complexes métalliques

I.3.1. Complexes

I.3.1.1. définition

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques.

Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires [13].

I.3.1.2. types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions(ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Donc on peut distinguer :

- **Complexes monométallique (mononucléaire)** : Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central.
- **Complexes polymétallique (polynucléaire)**: Ces complexes comportent deux ou plusieurs ions métalliques, on le désigne par les termes bimétalliques (bi nucléaire), tri métallique (tri nucléaire)...

I.3.2. Complexes avec la diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime est bien connue pour ses propriétés complexantes. Elle a été très largement décrite comme ligand dans de nombreux complexes avec différents métaux de transition. En outre la diméthylglyoxime montre une forte aptitude à former des complexes mononucléaire, binucléaire ou polynucléaires, dans lesquels elle est monodentate, bidentate ou tridentate, mais rarement tétradentate (deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène).

Les complexes dioximes sont caractérisés par de fortes liaisons hydrogène H-O...H entre les fonctions oximes des ligands arrangées de façon symétrique. La nature des interactions aux niveaux des liaisons à été révélée dans de nombreuses études précédentes [14] sur des complexes de Cu et de Ni avec la diméthylglyoxime comme ligand principal.

I.3.3. Complexes avec les acides aminés

Les acides α -aminés ayant à la fois les groupes amine et acide carboxylique ont une importance particulière en biochimie et attire l'attention des chimistes en raison de leurs différents types d'applications. Ils sont considérés comme de bons agents complexant en présence de métaux de transition.

Le cuivre(II) forme des complexes stables avec les acides aminés par chélation. La coordination de ces derniers à l'ion métallique se fait en générale par l'oxygène du groupement carboxylique et l'azote du groupement amine (coordonnés de manière bidentate).

Les complexes métalliques avec des acides aminés comme ligands ont reçu beaucoup d'attention parce qu'ils sont connus pour être des agents antibactériens. Ils sont utilisés comme médicaments [22]. Les ions métalliques se coordinent avec les acides aminés par les atomes donneurs N et O qu'ils contiennent dans leur chaîne latérale [23].

I.3.4. Complexes avec les bases puriques

La synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) et de Ni(II) comme atome central avec les bases puriques comme ligands ont été largement élucidées [24].

La complexation de ces ions métalliques avec l'adénine a fait l'objet de beaucoup d'investigation. Les sites de coordination de cette dernière sont aussi élucidés [25].

Un cation métallique est capable de se lier avec beaucoup de sites différents d'acides nucléiques. En général, les sites favoris sont le groupe phosphate chargé négativement et les atomes riche en électron N et O. Un ordre a été établi sur les sites préférentiels pour les ions du métal de transition à pH neutre.

II.1.Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes générales de synthèse des complexes et les montages expérimentaux utilisés. Les diverses méthodes d'analyses permettant la caractérisation des composés obtenus sont aussi brièvement présentées.

II.2.Dispositif expérimental

Les matériels utilisés pour le montage expérimental (figure II.1) de synthèse des complexes du Cu (II) et Ni (II) sont :

- Un réfrigérant qui sert à ralentir l'évaporation du solvant pendant la réaction.
- Un ballon à fond plat avec un barreau magnétique.
- Une plaque chauffante avec agitation magnétique

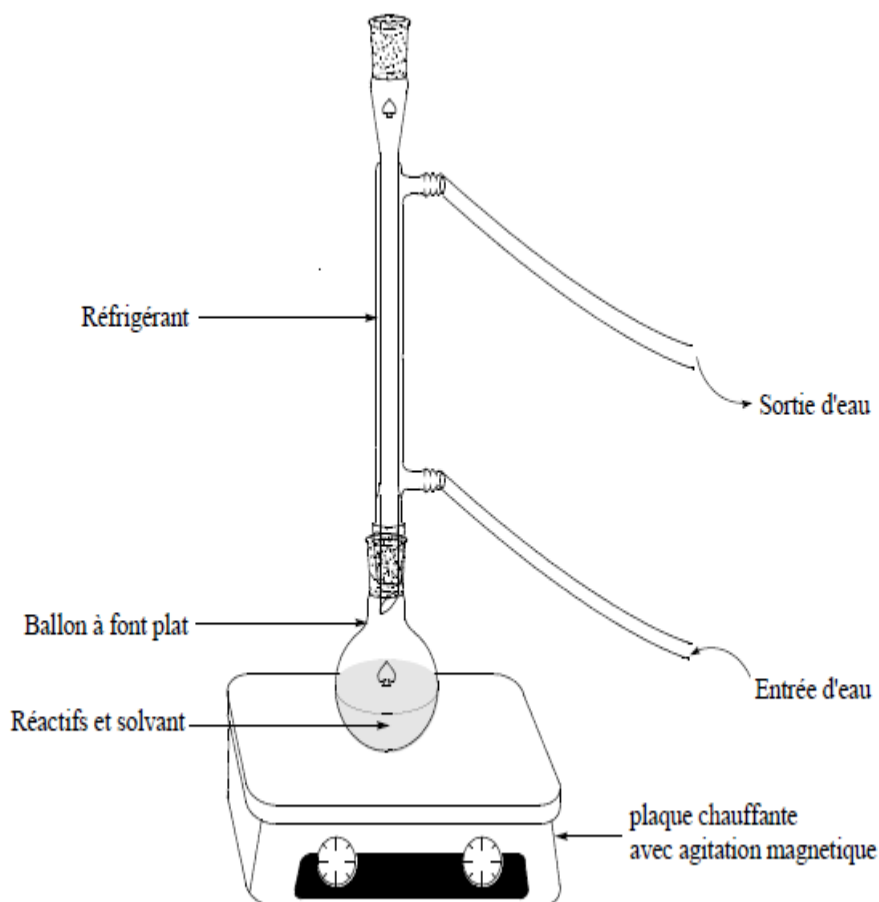


Figure II.1: Dispositif expérimental de synthèse des complexes du Cu(II) et Ni (II)

II.3. Techniques expérimentales

Pour déterminer les formules chimiques et identifier les complexes synthétisés, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées.

II.3.1. Méthodes d'analyses

II.3.1.1. Analyse conductimètre

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique.

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimètre nous permet de déterminer la nature des complexes ionique ou neutre. Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type CONSORT C3030 préalablement étalonné par une solution étalon. La concentration des complexes dissous dans le DMF est prise égale à 10^{-3} M. Le passage de la conductivité spécifique σ (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en $S\ cm^{-1}$ à la conductivité molaire Λ_M , exprimée en $S\ cm^2\ mol^{-1}$ est réalisé au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_M = \sigma / C_M$$

Λ_M : conductivité équivalente molaire ($\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$)

σ : conductivité spécifique ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$), mesure affichée sur le conductimètre.

C_M : concentration molaire ($mol.l^{-1}$)

C_M représente la concentration molaire exprimée en mole par cm^3 . Lorsque $C_M = 10^{-3}mol.l^{-1}$ la relation précédente devient alors :

$$\Lambda_M = \sigma / 10^{-6}$$

II.3.1.2. Point de fusion

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type melting point apparatus SMP30.

II.3.2. Méthodes spectroscopique

II.3.2.1. Spectrométrie infra rouge (IR)

Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation d'emploi courant qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures de certaines molécules simples. Les spectres infrarouges d'absorption proviennent de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale.

Principe et appareillage

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée [26].

Les spectres IRTF des complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier modèle SHIMADZU* dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

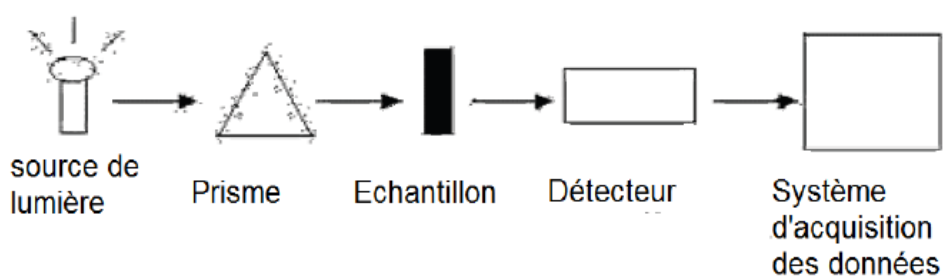


Figure II.2 : Dispositif de l'infrarouge

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.3.2.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolet – visible (UV vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

A l'état fondamental, un électron absorbe une radiation d'une énergie E lui permettant d'atteindre un niveau d'énergie supérieure (état excité). Pour l'UV les radiations sont entre 200 nm et 400 nm et les radiations Visibles sont comprises entre 400 et 900 nm [28].

La spectroscopie UV-Visible permet également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert).

La loi de Beer-Lambert permet de relier absorbance et concentration en espèce colorée :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C = \log(I_0) / (I)$$

A : est l'absorbance (sans unité),

ϵ : est le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

l: longueur de la cuve, en général 1 cm.

C: concentration en mol/L.

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés en solution dans du DMF introduites dans des cuves en quartz. Le spectrophotomètre utilisé est le Modèle Evolution 220, type THERMO scientifique connecté à un micro-ordinateur dans la gamme spectrale 900-200 nm.

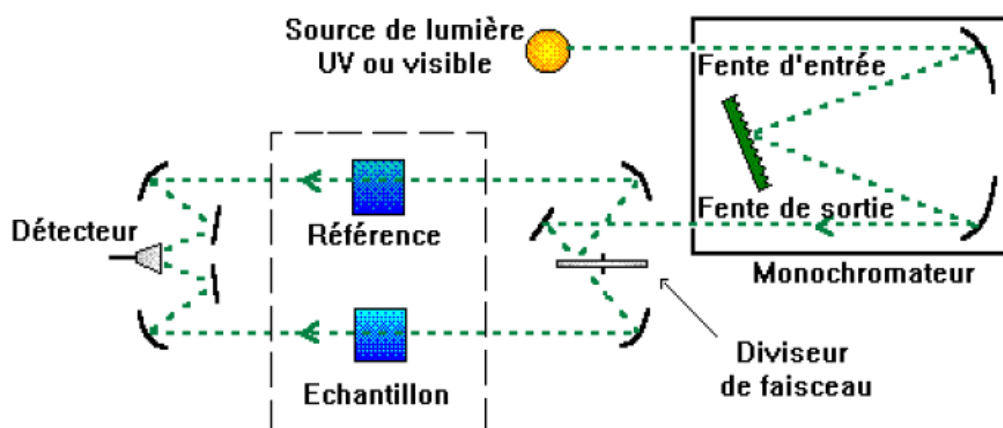


Figure II.3 : Le principe d'UV-Visible

II.3.3. Méthodes électrochimiques

II.3.3.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution.

La technique voltamétrique la plus fréquemment utilisée actuellement est la voltamétrie cyclique.

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_f suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$.

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II.4.

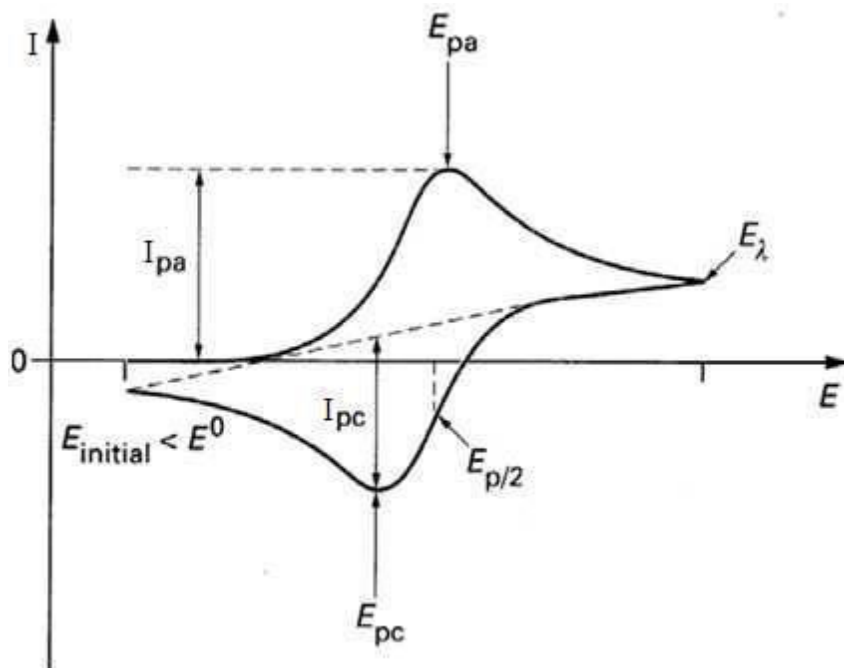


Figure II.4: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_f d'un système rapide

Instrumentation et conditions expérimentales

Les études voltampérométriques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif qui comporte une cellule électrochimique en verre à trois électrodes, munie d'une double paroi permettant une circulation d'eau, reliée à un Potentiostat/Galvanostat de type PAR-273A de marque EGG qui est piloté par un microordinateur à travers une interface IEEE. L'acquisition des données est assurée grâce au logiciel M270.

Les électrodes utilisées sont reliées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

- L'électrode de travail : C'est une électrode à disque tournant en carbone vitreux de 2 mm de diamètre polie avec de l'alumine avant chaque mesure.

-L'électrode auxiliaire (contre électrode) : elle est constituée d'une plaque de platine de 1cm² de surface.

-L'électrode de référence: le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). Elle est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté. Cette dernière est remplie d'électrolyte support de la solution utilisée de manière à éviter la contamination de l'électrode de référence.

Les solutions des complexes de Cu(II) et de Ni (II) obtenues ont été préparées à des concentrations de 10⁻³ mol.L⁻¹ dans le DMF en utilisant le perchlorate de sodium (NaClO₄) 0.1 mol. L⁻¹ comme électrolyte support.

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation des deux séries des complexes de cuivre (II) et de nickel (II). La première série regroupe les complexes avec la diméthylglyoxime comme ligand primaire et une série des acides aminés (lysine-monochloridrique, proline, tryptophane et tyrosine) comme ligand secondaire. La deuxième série regroupe les complexes avec le même ligand primaire et les bases puriques (l'adénine et la guanine).

III.2. Synthèse et préparation des complexes

III.2.1.Synthèse des complexes du cuivre

❖ Complexe au tryptophane [Cu (Hdmg)(Trp)]

On a dissout (5 mmol, 1.21g) de nitrate de cuivre (II) tri hydraté dans l'éthanol (5 ml) puis on a ajouté une solution éthanolique du tryptophane (5 mmol, 1.04g). La solution finale obtenue est placée sous agitation et chauffage à reflux.

Une solution de H₂dmg (5 mmol, 0.58g) dans 25 ml d'éthanol chaud (60-70° C°) a été ajoutée à la solution précédente. Après 3h on obtient un précipité, ce précipité obtenu a été filtré, lavé successivement avec de l'eau distillé et de l'éthanol puis séché à l'étuve.

❖ Complexe [Cu(Hdmg)(Pro)]

Une solution contenant 5 mmol de Cu(NO₃)₂. 3H₂O dissout dans 5 ml d'éthanol et (5mmol, 0.74g) de proline dissout dans 30ml d'éthanol. Cette solution est maintenue sous agitation et chauffage a reflux, puis 30 ml d'une solution éthanolique chaude de H₂dmg (5 mmol, 0.58g) est ajouté à la solution précédente.

Le précipité obtenu a été filtré et lavé avec de l'eau, ensuite de l'éthanol et séché dans l'étuve.

❖ Complexe [Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H₂O)₂]

A 5ml d'une solution aqueuse contenant 1.21g (5 mmol) de Cu(NO₃)₂.3H₂O, sont ajoutés 0.91g (5 mmol) de Lys.HCl et 0.40g (10mmol) de NaOH dissous dans 15 ml d'eau. La solution obtenue est placée sous agitation magnétique à reflux pendant 20 minutes, après ce temps la couleur de la solution change. Une solution éthanolique de la diméthylglyoxime (5 mmol, 0.58g). Après 6 h, il se forme un précipité marron. Ce précité est filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché dans l'étuve.

Chapitre III : Synthèse et propriétés des complexes

❖ Complexe [Cu(Hdmg)(Tyr)]

Le complexe est préparé suivant la procédure suivante : à 0.90 g (5 mmol) de tyrosine dissoute dans 20 ml d'éthanol chaud sont ajoutés 1.21 g (5 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le mélange réactionnel est chauffé ensuite sous agitation magnétique à reflux. Puis 25 ml d'une solution éthanolique chaude de H_2dmg (5 mmol, 0.58 g) est ajouté à la solution précédente. Un précipité est formé. Le produit est filtré et lavé avec de l'éthanol puis séché dans l'air.

❖ Complexe [Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO_3

On a dissout 5 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.21 g) préalablement dans 5 ml d'éthanol. Ensuite on a ajoutée une solution d'adénine (5 mmol, 0.675 g) dissoute dans de l'éthanol (30 ml) avec 2 pastilles NaOH. Le mélange a été chauffé à reflux sous agitation magnétique. Puis une solution éthanolique de diméthylglyoxime (5 mmol, 0.58g) a été ajoutée à la solution obtenue. Le mélange réactionnel a été chauffé à nouveau à reflux. Le précipité résultant a été filtré, lavé successivement avec de l'eau et de l'éthanol et séché à l'air.

❖ Complexe [Cu(Hdmg)(Gua)]

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 0.70 g de $[(\text{Cu}(\text{Gua})_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 70 ml d'éthanol absolu en chauffant à reflux, après dissolution on a ajouté une solution de H_2dmg (0.21 g) dans 10 ml d'éthanol, le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 60°C à 70°C .

Au bout de 2h de réaction un précipité est obtenu ce dernier a été filtré, lavé successivement à l'eau et à l'éthanol et séchés à l'air.

III.2.2. Synthèse des complexes du Nickel

❖ Complexe [Ni(Hdmg)(Gua)]

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 0.90 g de $[(\text{Ni}(\text{Gua})_2)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ dans 60 ml d'éthanol absolu en chauffant à reflux, après dissolution on a ajoutée une solution de H_2dmg (0.27 g dans 10 ml d'éthanol) avec petite portion, le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 60°C à 70°C .

Au bout de 3h de réaction un précipité est obtenu ce dernier a été filtré, lavé successivement à l'eau et à l'éthanol et séchés à l'air.

Les autres complexes de nickel sont préparés avec la méthode suivante :

On dissout (5mmol, 1.45g) de nitrate de nickel dans 5ml d'eau distillé ensuite on a ajouté 10mmol de ligand secondaire (acide aminé ou adénine) dissout dans l'éthanol.

La solution obtenue est placée sous l'agitation et chauffage à reflux.

Une solution de H_2dmg (5mmol, 0.58g) dans 25ml d'éthanol chaud a été ajoutée mais avec une petite portion, le mélange est maintenu toujours sous l'agitation jusqu'à avoir un précipité. Ce dernier a été filtré, lavé avec de l'eau ensuite avec de l'éthanol et séché à l'air.

Chapitre III : Synthèse et propriétés des complexes

III-3-Propriétés physico-chimiques des complexes

Les complexes synthétisés à l'état solide sont stables à l'air et ne demandent pas de condition particulière de conservation. Ces complexes sont conservés à l'abri de la lumière. Ils sont insolubles dans l'eau, l'éthanol, mais soluble dans le DMSO et DMF.

Les mesures de la conductivité réalisées dans le DMF à 25 °C avec une concentration de 10^{-3} M ont montré que dix complexes sur douze ne sont pas ioniques.

Tableau. III.1: Propriétés physico-chimiques des complexes avec les acides aminés

Complexe	M (g/mol)	Couleur	R (%)	Pf (°C)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{Cm}^2\text{mol}^{-1}$)
[Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H ₂ O) ₂]	395.56	Noir	30	237	9.18
[Ni(Hdmg)(Lys-Cl)]	354.81	Rose foncé	59	315	12.23
[Cu(Hdmg)(Trp)]	381.79	Bleu clair	89	278	5
[Ni(Hdmg)(Trp)]	376.94	Rose	98	320	30.8
[Cu(Hdmg)(Pro)]	292.69	Marron foncé	34	267	3.40
[Ni(Hdmg)(Pro)]	287.84	Rose clair	49	318	4.28
[Cu(Hdmg)(Tyr)]	358.75	Vert militaire	35	269	7.75
[Ni(Hdmg)(Tyr)]	354	Rose pale	66	282	28.6

R= rendement

Pf = point de fusion

Chapitre III : Synthèse et propriétés des complexes

Tableau. III.2 : Propriétés physico-chimiques des complexes avec les bases puriques

Complexe	M (g/mol)	Couleur	R (%)	Pf (°C)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{Cm}^2\text{mol}^{-1}$)
[Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO ₃	438.69	Gris clair	83	213	457
[Ni(Hdmg)(Ade)(H ₂ O) ₂] NO ₃	406.94	Grenat	96	249	224
[Cu(Hdmg)(Gua)]	328.69	Vert foncé	52	345	6.80
[Ni(Hdmg)(Gua)]	323.94	Rose clair	45	317	6.1

IV.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des complexes synthétisés par les méthodes spectroscopiques et l'interprétation des résultats obtenus.

IV.2. Caractérisation des complexes avec les acides aminés

IV.2.1 Analyse des spectres infrarouges

Les spectres IR fournissent des informations précieuses concernant la nature du groupe fonctionnel lié à l'atome de métal. Les bandes importantes IR des ligands libres et de leurs complexes métalliques sont respectivement présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2 et les spectres IR des complexes [Cu(Hdmg)(Trp)] [Ni(Hdmg)(Lys-Cl)] sont représentés sur les figures IV.1 et IV.2 respectivement.

Le spectre IR de la diméthylgloxime montre une bande d'intensité moyenne à 1447 cm^{-1} , attribuée à $(C=N)$ de l'oxime. Cette bande est décalée vers des fréquences plus élevées ($1453\text{-}1516\text{ cm}^{-1}$) dans tous les complexes à l'exception le complexe du cuivre avec la proline qui affiche une valeur inférieure à celle de ligand libre [29, 30].

La bande de forte intensité observée à 1143 cm^{-1} est due à $\nu(N-O)$ du groupe oxime dans le H_2dmg libre, elle est déplacée dans tous les complexes $1084\text{-}1195\text{ cm}^{-1}$ [31, 32].

Par ailleurs, l'apparition d'une bande dans tous les complexes dans la région $713\text{-}792\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de déformation du $C=N-O$ de oxime, cette bande est localisée dans le ligand libre à 750 cm^{-1} [32, 33]. Toutes ces caractéristiques indiquent que le H_2dmg est coordonné à l'ion métallique par l'atome d'azote de la fonction oxime.

La bande dans le domaine $3108\text{-}3273\text{ cm}^{-1}$ dans tous les spectres des complexes est attribuée à $\nu(OH)$ de l'oxime, cette bande est située dans celui de ligand libre à 3209 cm^{-1} [31, 34-37].

La valeur de $\nu(NH_3^+)$ des acides aminés libres se situe dans la gamme $2934\text{-}3369\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur n'est pas observée dans les spectres des complexes, celle observée correspond à celle d'une bande caractéristique de $\nu(NH_2)$ dans la région $3197\text{-}3443\text{ cm}^{-1}$ [38, 39]. Ce qui montre que (NH_3^+) est déprotoné avant de se lie à l'atome métallique. Alors que la fréquence de déformation $\delta(NH_3^+)$ des acides aminés libres apparaît à la région $1506\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$.

Dans les spectres des différents complexes, la fréquence de déformation du groupe NH_3^+ des acides aminés libres est remplacée par celle de la fonction NH_2 après coordination. Cette bande est localisée dans le domaine ($1539\text{-}1586\text{ cm}^{-1}$).

Les spectres des acides aminés libres affichent également des fréquences de $\nu_{as}(COO^-)$ et $\nu_s(COO^-)$ à $1583\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$ et $1364\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$, respectivement. Dans les complexes métalliques, les bandes $\nu_{as}(COO^-)$ et $\nu_s(COO^-)$ sont situées respectivement dans les régions $1585\text{-}1694\text{ cm}^{-1}$ et $1384\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$ [40, 41].

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Le glissement de la position des bandes $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ et $\nu_s(\text{COO}^-)$ dans les complexes par rapport aux ligands permet de penser que les acides aminés sont coordonné au cuivre par le groupement COO^- .

Les spectres infrarouges des complexes préparés ont montré des nouvelles bandes faibles dans la région $490\text{-}654\text{ cm}^{-1}$ et $423\text{-}612\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont attribués à $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$ respectivement [42, 43, 44].

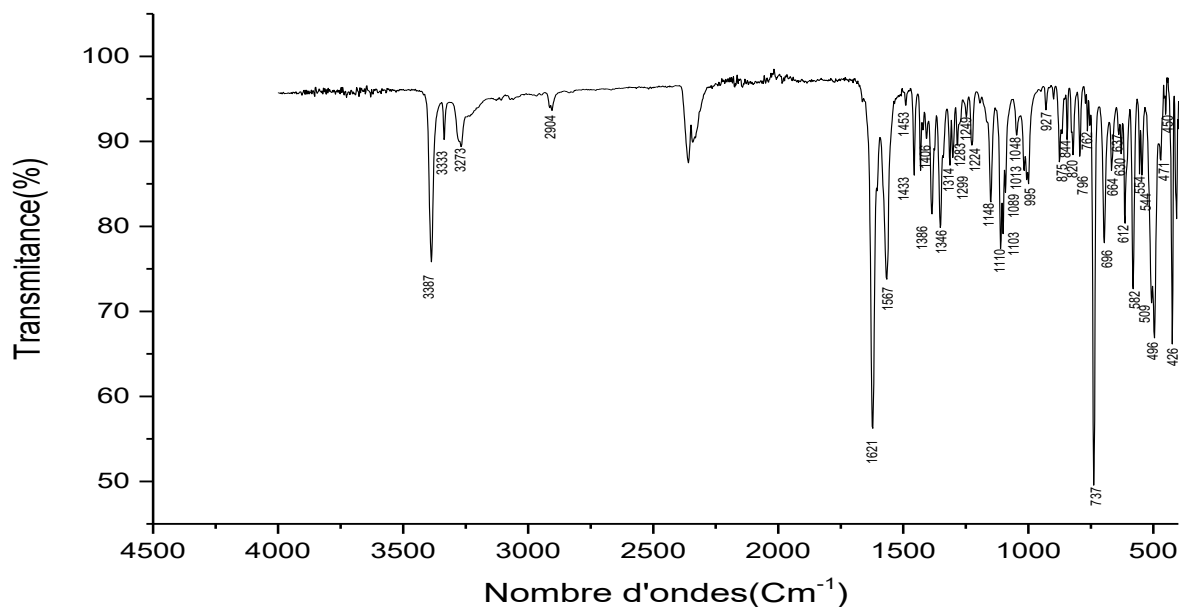


Figure IV.1: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Trp})]$

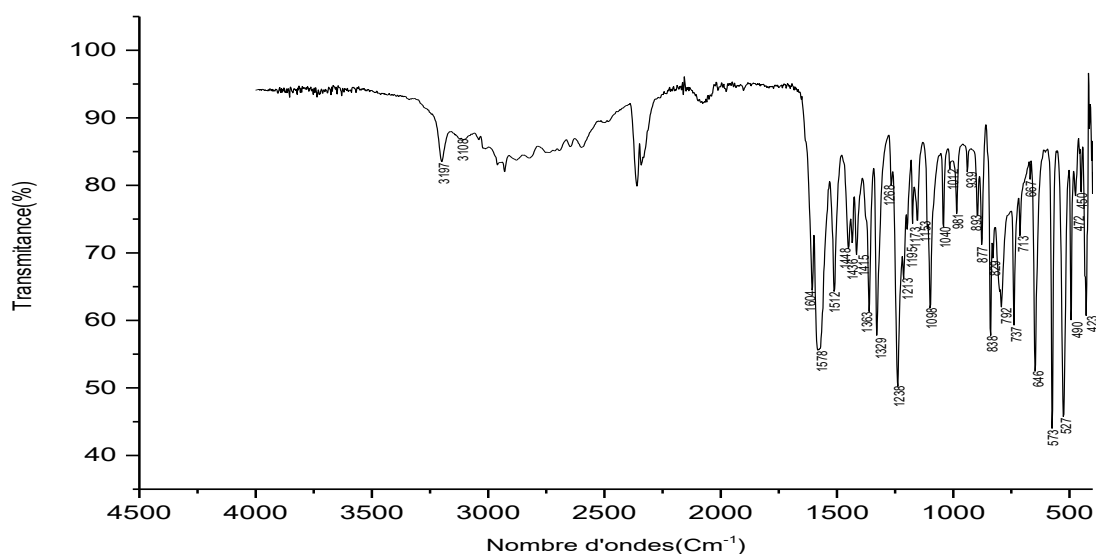


Figure IV.2: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Lys-Cl})]$

Tableau IV.1: Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands

Composé	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{NH}_2^+)$	$\delta(\text{NH}_3^+)$	$\delta(\text{NH}_2^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\sigma(\text{NO})$
Diméthylglyoxime	-	-	-	-	-	-	1447	1143	750
Lysine -Cl	2934	-	1506	-	1585	1415	-	-	-
Tryptophane	3037	-	1644	-	1591	1414	-	-	-
Proline	3369	-	1549	-	1612	1379	-	-	-
Tyrosine	3190	-	1611	-	1583	1364	-	-	-

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau IV.2: Données IR caractéristiques (cm⁻¹) des complexes

Complexe	v(OH) H ₂ dmg	v(NH ₂) coord v(NH)	σ(NH ₂)	v _{as} (COO ⁻)	v _s (COO ⁻)	v(CN)	v(NO)	σ(NO)	N (Cu-O)	v(Cu-N)
[Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H ₂ O) ₂]	3227	3434	1576	1631 1604	1452	1512	1084	736- 761	496 553	450
[Ni(Hdmg)(Lys-cl)]	3108	3197	1578	1604	1448	1512	1098 1153	736- 792	490 527	423 450
[Cu(Hdmg)(Trp)]	3273	3387 3333	1567	1621	1406 1433	1453	1148	762- 736	496 544	450 426
[Ni(Hdmg)(Trp)]	3227 3290	3415 3372	1550	1594	1419	1456	1100	738- 789	522 578 561	470 426
[Cu(Hdmg)(Pro)]	3250	3443	1539	1585	1386	1434	1104	724	610	487
[Ni(Hdmg)(Pro)]	3195	3280	1586	1694 1635	1384	1510	1155 1195	733	566	490 445
[Cu (Hdmg)(Tyr)]	3201	3280 3358	1586	1691 1648	1394	1516	1193 1150	713	565	486
[Ni (Hdmg)(Tyr)]	3170	3385 3272	1561	1620	1385	1456	1100	736	654	612

IV.2.2. Analyse des spectres d'absorption électronique (UV-Visible)

La spectroscopie UV-Visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion dans les chélates.

Tous les spectres électroniques des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le DMF et les résultats sont regroupés dans les tableaux IV.3 et IV.4. Les spectres typiques d'absorption électronique des complexes [Cu(Hdmg)(Pro)] et [Ni(Hdmg)(Trp)] sont représentés sur les figures IV.3 et IV.4.

Les spectres de transitions électronique des complexes formés avec du Cuivre (II) et de Nickel (II) montrent l'apparition de transitions électroniques intra-ligand dans le domaine de l'UV entre $26315-37313 \text{ Cm}^{-1}$ qui se trouve un peu déplacer par rapport à celle des ligands non complexés, ceci confirme la complexation des ligands au métal central [42, 43].

Dans tous les complexes, la bande dans le domaine de visible entre 409-471 nm est probablement attribuée à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal prouvant la liaison du ligand au métal central [44].

Dans le domaine du visible, tous les spectres des complexes de Nickel présentent deux bandes qui attribués aux transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$. ces transitions sont en accord avec une géométrie plan-carré autour de l'ion Ni(II) [45, 46].

Le spectre visible du complexe de Cu(II) à la base de la lysine chloridrique présente une bande unique à 662nm, cette dernière peut être assignée à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ et se conforme à une géométrie octaédrique [48, 49].

Par ailleurs, les autres complexes de cuivre montrent deux bandes dans le domaine $15290-21367 \text{ Cm}^{-1}$ qui sont attribuées aux transitions ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ et $B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ caractérisant une géométrie plan-carré autour de l'ion Cu(II) [49].

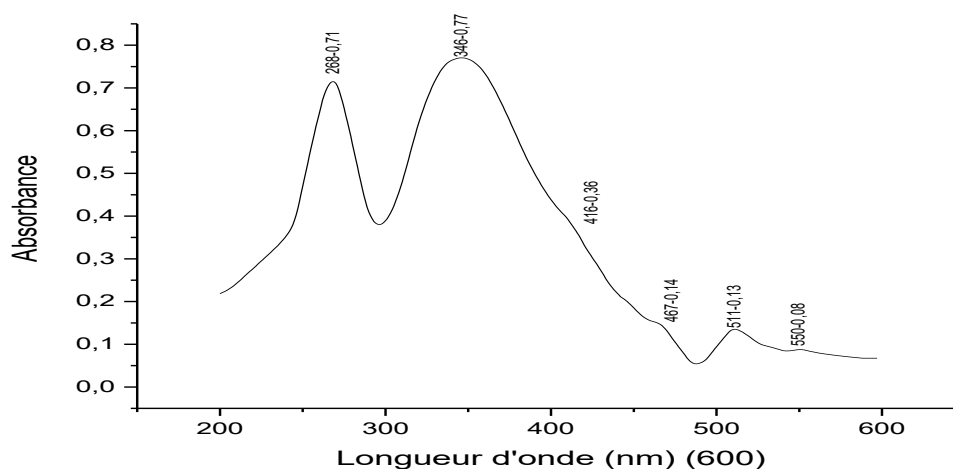


Figure IV.3: Spectre UV-Visible du complexe [Cu(Hdmg)(Pro)]

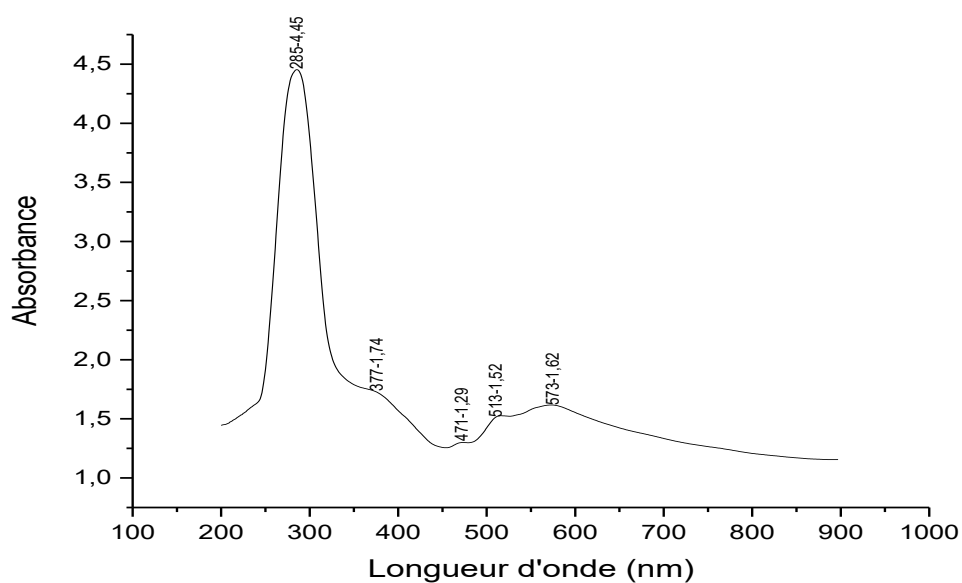


Figure IV.4: Spectre UV-Visible du complexe [Ni(Hdmg)(Trp)]

Tableau .IV.3: Données des spectres d'absorption électroniques des ligands

Composé	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transitions électroniques
Diméthylglyoxime	270	37037	1300	$\pi \rightarrow \pi^*$
	290	34483	100	$\pi \rightarrow \pi^*$
Tryptophane	291	34364	2920	$\pi \rightarrow \pi^*$
Proline	270	37037	131	$n \rightarrow \pi^*$
Tyrosine	291	34364	325	$n \rightarrow \pi^*$
Lysine-Cl	286	34965	1500	$n \rightarrow \pi^*$

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau. IV.4: Données des spectres d'absorption électroniques des complexes

Complexes	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transitions électroniques
Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H ₂ O) ₂	274 318 425 662	36500 31450 23530 15105	1610 2280 698 97	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$
[Ni (Hdmg)(Lys-Cl)]	272 323 375 420 566 677	36764 30959 26666 23809 17667 14771	1230 610 520 360 350 120	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Cu(Hdmg)(Trp)]	277 410 468 513	36101 24390 21367 19493	2960 710 550 630	$\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Ni (Hdmg)(Trp)]	285 377 471 513 573	35087 26525 21231 19493 17452	4450 1740 1290 1520 1620	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Cu(Hdmg)(Pro)]	268 346 467 511 550	37313 28901 21413 19569 18181	710 770 140 130 80	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Ni (Hdmg)(Pro)]	273 325 377 424 524 569	36630 30769 26525 23584 19083 17574	16000 2510 2390 2270 2530 2540	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Cu(Hdmg)(Tyr)]	278 409 506 654	35971 24449 19762 15290	3710 1770 1040 710	$\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$
[Ni (Hdmg)(Tyr)]	273 330 380 488 589 626	36630 30303 26315 20491 16977 15974	20500 7500 6600 980 1040 1030	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$

IV.3. Caractérisation des complexes avec les bases puriques

IV.3.1. Analyse des spectres infrarouges

Les bandes IR importantes des bases puriques libres et de leurs complexes métalliques sont respectivement indiquées dans les tableaux IV.5 et IV.6 et les spectre FT-IR des complexes [Cu(Hdmg) (Ade)] 2NO₃ et [Ni(Hdmg)(Gua)] sont représentés sur les figures IV.5 et IV.6.

Les spectres infrarouges des complexes préparés sont comparés à ceux des ligands libres afin de déterminer les changements qui pourraient avoir eu lieu au cours de la complexation.

Le spectre IR de la diméthylglyoxime montre une bande d'intensité moyenne à 1447 cm⁻¹, attribuée à $\nu(\text{C} = \text{N})$ de l'oxime. Cette bande est déplacée dans tous les spectres des complexes.

La bande d'adsorption observée à 1143 cm⁻¹ due à $\nu(\text{NO})$ dans le spectre de H₂dmg libre est décalée vers une fréquence plus élevée (1157 cm⁻¹) dans le complexe [Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO₃, par contre dans les autres complexes cette bande est décalée vers des fréquences plus faibles .

Par ailleurs la bande dans tous les spectres des complexes dans la région 736-796 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de déformation du groupement NO de la diméthylglyoxime. Toutes ces caractéristiques indiquent que la diméthylglyoxime est coordonnée à l'ion métallique par l'atome d'azote de la fonction oxime [31-36].

Une autre bande observée à 1618 et à 1573 cm⁻¹ respectivement dans les spectres des complexes de cuivre et de nickel avec l'adénine est affectée aux vibrations C=N de l'adénine. Cette bande est observée à 1600 cm⁻¹ dans le spectre de l'adénine libre.

Les bandes de fréquences de vibration NH₂ asymétriques et symétriques de l'adénine observée à 3286-3114 cm⁻¹ respectivement, ont été déplacées vers des nombres d'ondes plus élevés dans tous les complexes avec ce ligand.

La fréquence de déformation $\delta(\text{NH}_2)$ de l'adénine libre observé à 1668 cm⁻¹, est décalée à une valeur élevée (1673 cm⁻¹) dans le complexe du cuivre, et vers une valeur faible (1641 cm⁻¹) dans le complexe de nickel. De plus, la bande à 1250 cm⁻¹ dans le spectre de l'adénine qui due à $\delta(\text{C}-\text{NH}_2)$ ou $\delta(\text{NH})$ est décalée vers des nombres d'ondes plus faibles dans les complexes de ce ligand. Ceci confirme que le groupe NH₂ exocyclique de l'adénine est coordonné à l'ion métallique dans ces deux complexes [43, 51].

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Le spectre d'adénine montre une bande d'absorption à 1230 cm^{-1} assignée à $\nu(\text{C8-N7})$, cette dernière est décalée à 1236 cm^{-1} dans le complexe de nickel et à 1210 cm^{-1} dans le complexe du cuivre, indiquent que la liaison de l'adénine au métal a été réalisée avec l'azote du cycle.

Le spectre de la guanine présente également une bande forte sous forme de deux pics distincts à $(1695\text{ et }1670)\text{ cm}^{-1}$, cette bande est due à $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide, elle est légèrement décalée lors de la complexation avec le métal dans les complexes avec de ce ligand, ceci atteste que le métal est lié à la guanine par l'atome d'oxygène du groupe carbonyle.

Le spectre IR de la guanine affiche deux bandes à $3320\text{ et }1630\text{ cm}^{-1}$, ces derniers étant dues aux différents modes de vibration ν , δ , respectivement de NH_2 . Ces bandes sont déplacées dans les complexes à la base de la guanine, indiquant que le groupe amino (NH_2) est impliqué dans la complexation. Par conséquent, on peut déduire que la guanine est liée au métal par l'atome O du groupe $\text{C}=\text{O}$ et l'atome N de l'amide dans ces deux complexes.

L'étude des complexes avec les bases puriques a donnés de nouvelles bandes IR dans la région $421\text{-}492\text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\nu(\text{M-N})$ tandis que les bandes situés dans le domaine $532\text{-}575\text{ cm}^{-1}$ dans les complexes à la base de la guanine sont dus à $\nu(\text{M-O})$ [41, 44].

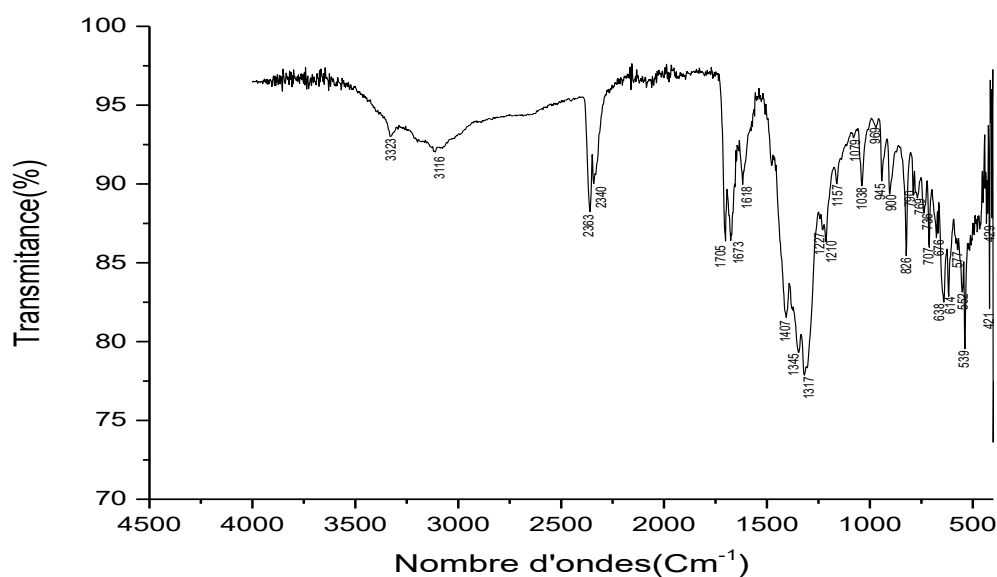


Figure IV.5: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Ade})] 2\text{NO}_3$

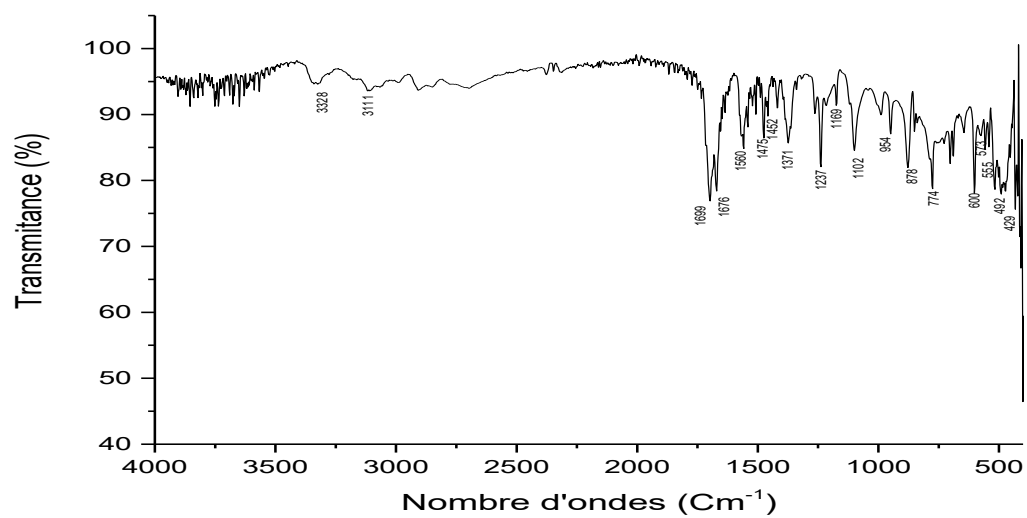


Figure IV.6: Spectre IR du complexe [Ni(Hdmg)(Gua)]

Tableau IV.5: Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands

Complexe	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO})$	$\sigma(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\sigma(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$
Diméthylglyoxime	1447	1143	750	-	-	-	-	-	-	-
Adénine	1600	-	-	3286	3114	1668	-	1250	1502	2976
Guanine	-	-	-	3320	3120	1630	1695 1670 (d)	1150	-	2910

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau IV.6: Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes

Complexe	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO})$	$\sigma(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\sigma(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{NH}_2)$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
[Cu(Hdmg)(Gua)]	1457	1101	737-794	3331-3386	3243	1636	1690	1171	532	488
	1507						1668		575	
[Ni(Hdmg)(Gua)]	1452	1102	-	3328	3111	1622	1699	1174	555	429
	1475						1676		573	492
[Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO_3	1407-	1157	736-790	3323	3116	1673	-	1210	-	421
	1482						-		-	429
	1618									
[Ni(Hdmg)(Ade)(H ₂ O) 2N O ₃]	1514	1097	796	3361	3218	1641	-	1236	-	427
	1573						-		-	441

IV.3.2. Analyse des spectres d'adsorption électronique

Dans le domaine de visible, le complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ (figure 7) présente plusieurs bandes entre $14792\text{-}19493\text{ cm}^{-1}$, ces bandes sont caractérisant une géométrie octaédrique [52, 53].

Pour le complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Gua})]$ est représenté dans la figure IV.8.

Par contre, dans les spectres visibles des trois autres complexes laissant apparaitre deux bandes dues à des transitions ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ et ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ pour les complexes de Nickel à des transitions ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ et $\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ pour les complexes de cuivre qui se trouvant dans une géométrie plan-carré.

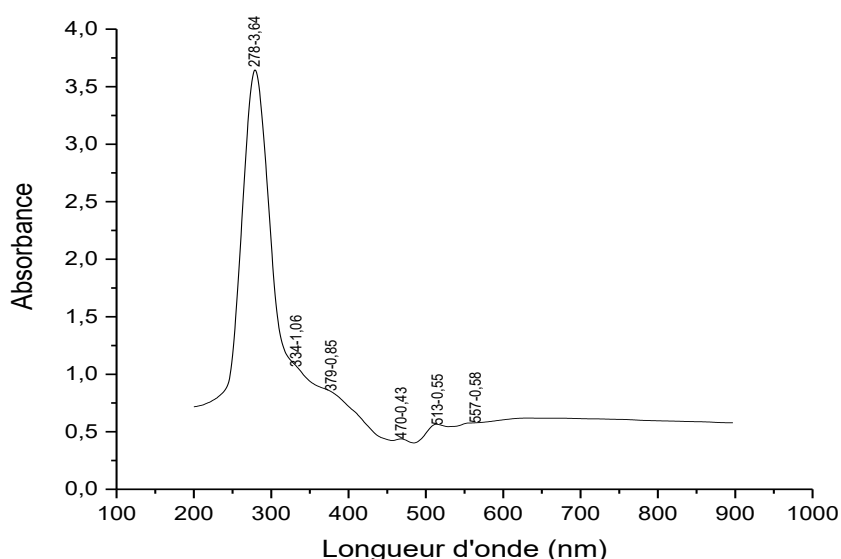


Figure IV.7: Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

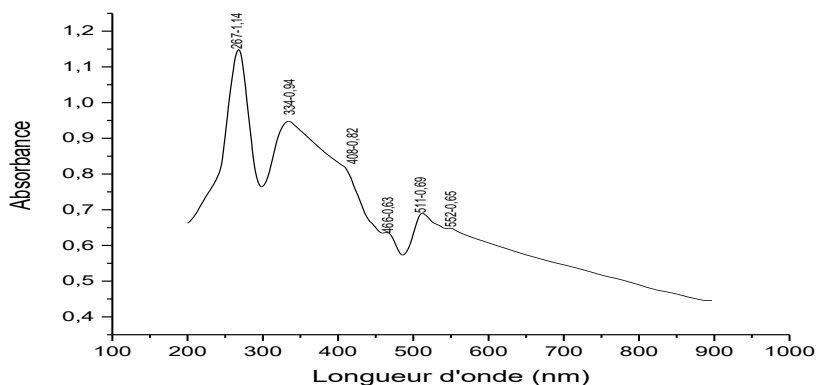


Figure IV.8: Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Gua})]$

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau .IV.7: Donnés des spectres d'absorption électroniques des ligands

Composé	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transitions-électroniques
Diméthylglyoxime	270	37037	1300	$\pi \rightarrow \pi^*$
	290	34483	100	$\pi \rightarrow \pi^*$
Adénine	286	34965	2800	$\pi \rightarrow \pi^*$
Guanine	300	33333	3450	$\pi \rightarrow \pi^*$
	375	26667	200	$n \rightarrow \pi^*$

Tableau. IV.8: Donnés des spectres d'absorption électroniques des complexes

Complexes	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transitions-électroniques
[Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO ₃	286	34965	3530	$\pi \rightarrow \pi^*$
	408	24509	620	transfert de charge
	471	21231	240	d → d
	511	19569	320	d → d
[Ni(Hdmg)(Ade)(H ₂ O) ₂] NO ₃	278	35971	3640	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334	29940	1060	$\pi \rightarrow \pi^*$
	379	26385	850	$\pi \rightarrow \pi^*$
	470	21276	420	transfert de charge
	513	19493	550	d → d
	557	17953	580	d → d
	638	15673	580	d → d
676	14792	570	d → d	
[Cu(Hdmg)(Gua)]	267	37453	1140	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334	29940	940	$\pi \rightarrow \pi^*$
	466	21459	630	transfert de charge
	511	19569	690	d → d
	552	18115	630	d → d
[Ni(Hdmg)(Gua)]	267	37453	6700	$\pi \rightarrow \pi^*$
	328	30487	2200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	371	26954	1900	$\pi \rightarrow \pi^*$
	492	20325	930	transfert de charge
	563	17761	890	d → d
	677	14771	760	d → d

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

IV.4. Etude électrochimique des complexes

IV.4.1. Comportement électrochimique des complexes du cuivre

Le comportement électrochimique des ligands et des complexes a été étudié par voltamétrie cyclique en utilisant une électrode de platine et dans une solution de DMF contenant de NaClO_4 à 0,1M comme électrolyte support.

Toutes les mesures ont été effectuées dans une solution de 10^{-3}M à température ambiante dans la gamme de potentiel +1,6 V à -1,6 V à une vitesse de balayage de 50mV/s. Les données électrochimiques des ligands et des complexes sont présentées dans les tableaux IV.9, IV.10, IV.11, IV.12.

Les voltamogrammes cycliques typiques des complexes $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Gua})]$ et $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Lys-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés respectivement sur les figures IV.9 et IV.10.

Le voltamogramme cyclique de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figure IV.11) montre deux processus de réduction irréversibles tableau IV.9.

$E_{pc1} = -0.5 \text{ V}$ et $E_{pc2} = -0.95 \text{ V}$ qui sont dues respectivement $\text{Cu(II)} / \text{Cu(I)}$ et $\text{Cu (I)} / \text{Cu (0)}$ [42, 54, 55].

Le voltamogramme cyclique de la diméthylglyoxime montre un processus de réduction irréversible et un seul pic anodique sans réponse cathodique.

Tous les acides aminés à l'exception lysine-chloridrique montrent un processus irréversible à $E_{pa} = -0,12 \text{ V}$ et deux à trois pics anodiques sans réponses cathodiques qui sont dues à l'oxydation de l'acide aminé. Par contre la lysine-chloridrique présente deux processus irréversibles à $E_{pa} = -0,77 \text{ V}$ et $-0,07 \text{ V}$ et trois pics anodiques sans réponses cathodiques.

Les deux bases puriques (adénine et guanine) montrent deux processus irréversible et deux pics anodiques sans réponses cathodiques, qui pourraient être attribuées à l'oxydation de ces bases azotés.

En comparant les voltamogrammes cycliques des complexes avec ceux des ligands et celui du sel métallique pic comme référence, il est facile de confirmer la présence du cation métallique et des ligands dans les complexes.

Tous les voltamogrammes des complexes du cuivre montrent un processus irréversible à E_{pc} varie entre -1,37 et -0,97 V et E_{pa} varie entre 0,35 et 0,87 V, ce processus est due au couple $\text{Cu (I)} / \text{Cu (0)}$ [42, 54, 55].

Tous les complexes du cuivre présentent aussi un deuxième processus irréversible à E_{pc} varie entre -0,92 et -0,66 V et E_{pa} varie entre 1,02 et 1,22 V, qui peut être attribué au couple $\text{Cu (II)} / \text{Cu (I)}$.

Le complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Ade})] 2\text{NO}_3$ présente aussi un pic cathodique sans réponse anodique qui due à la réduction des ligands.

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Par contre tous les autres complexes du cuivre montrent un à quatre pics anodiques sans réponses cathodiques qui pourraient être attribuées à l'oxydation des ligands.

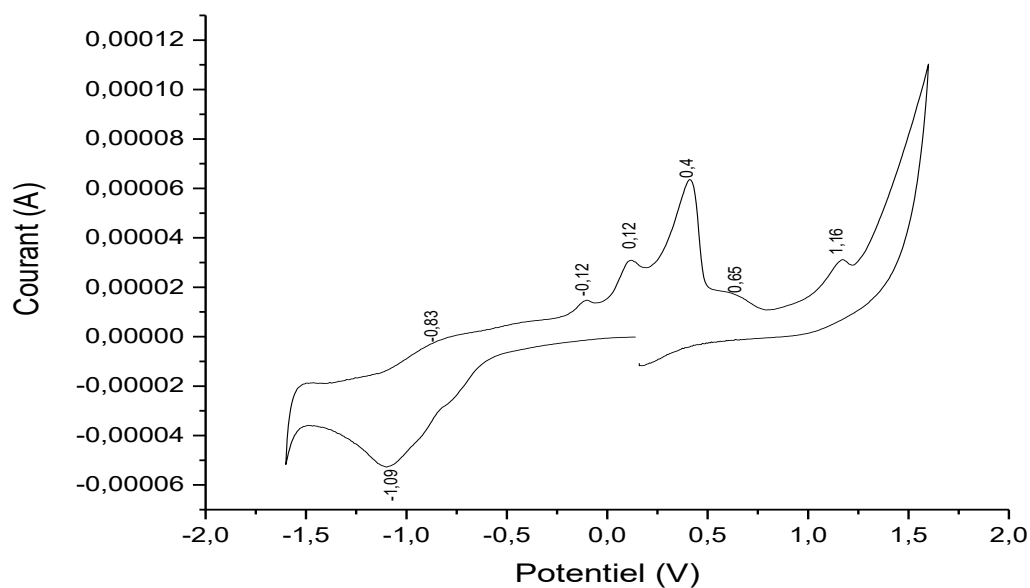


Figure IV.9: Voltammogramme cyclique du complexe [Cu(Hdmg)(Gua)]

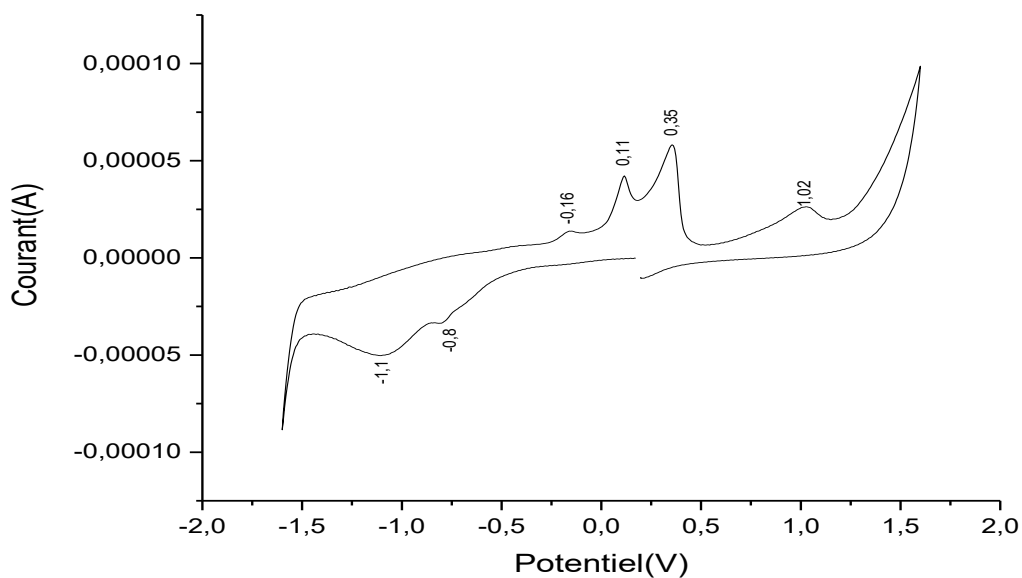


Figure IV.10: Voltammogramme cyclique du complexe [Cu(Hdmg)(Lys-Cl)(H₂O)₂]

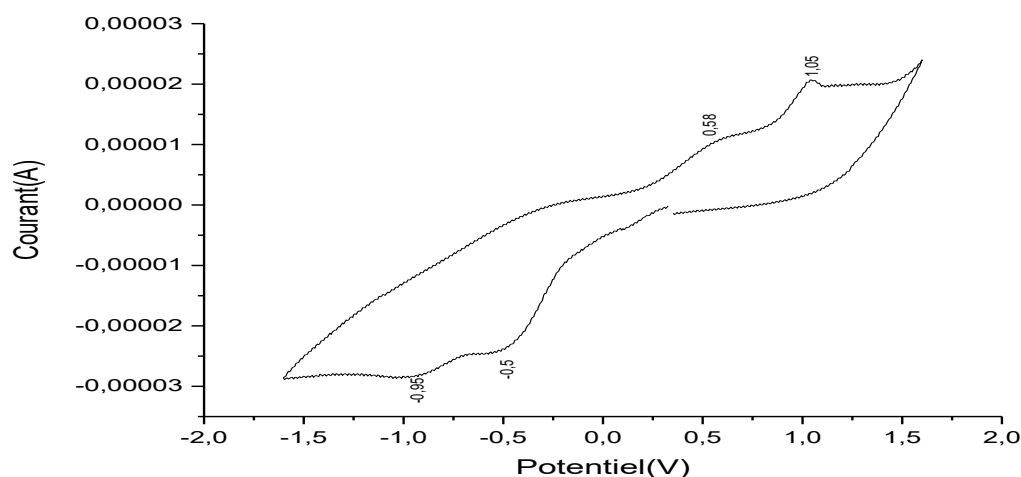


Figure IV.11: Voltamogramme cyclique de sel de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

IV.4.2. Comportement électrochimique des complexes de nickel

Le voltamogramme cyclique de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figure IV.12) présente un processus quasi-réversible caractérisé par les potentiels $E_{pa} = -1,04$, $E_{pc} = -0,92$ V, qui peut être attribué à la réduction de Ni(II) au Ni(0), de plus ce voltamogramme montre aussi trois pics anodiques sans réponses cathodiques. Les deux premiers pics observés à $E_{pa1} = 0,05$ et $E_{pa2} = 0,2$ V pourraient être attribués à l'oxydation successive de Ni(0) au Ni(I) et le troisième pic observé à $E_{pa3} = 0,84$ V peut être attribué à l'oxydation de Ni (I) au Ni (II).

Les voltamogrammes cycliques des complexes $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Pro})]$ et $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ sont schématisés sur les figures IV.13 et IV.14 respectivement.

Tous les voltamogrammes des complexes du nickel montrent un processus irréversible à E_{pa} varie entre -0,12 et -0,01 V et E_{pc} varie entre -1,23 et -0,87 V, ce processus irréversible peut être attribué au couple Ni (II) / Ni (0).

Ces complexes présentent un à deux pics anodiques sans réponses cathodiques situés à E_{pa} varie entre 0,03 et 0,43 V, ces pics peuvent être attribués à l'oxydation de Ni (0) au Ni (I).

De plus, tous ces voltamogrammes de ces complexes montrent aussi un pic anodique sans réponse cathodique situé à des potentiels entre 0,76 et 1,13 V qui pourrait être liés à l'oxydation de Ni (I) au Ni (II).

Les autres pics anodiques sans réponses cathodiques peuvent être attribués à l'oxydation des ligands.

Les autres pics d'oxydation et de réduction de tous les ligands utilisés dans ce travail ne sont pas bien définis, ceci est probablement dû au chevauchement avec celui relatifs aux couples $\text{M}(\text{II}) / \text{M}(\text{I})$ et $\text{M}(\text{I}) / \text{M}(\text{0})$.

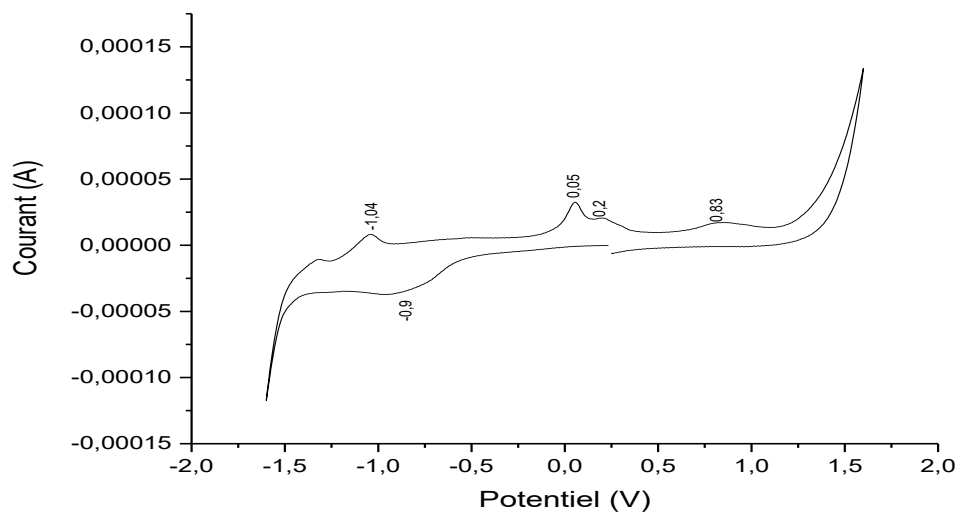


Figure IV.12: Voltamogramme cyclique de sel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

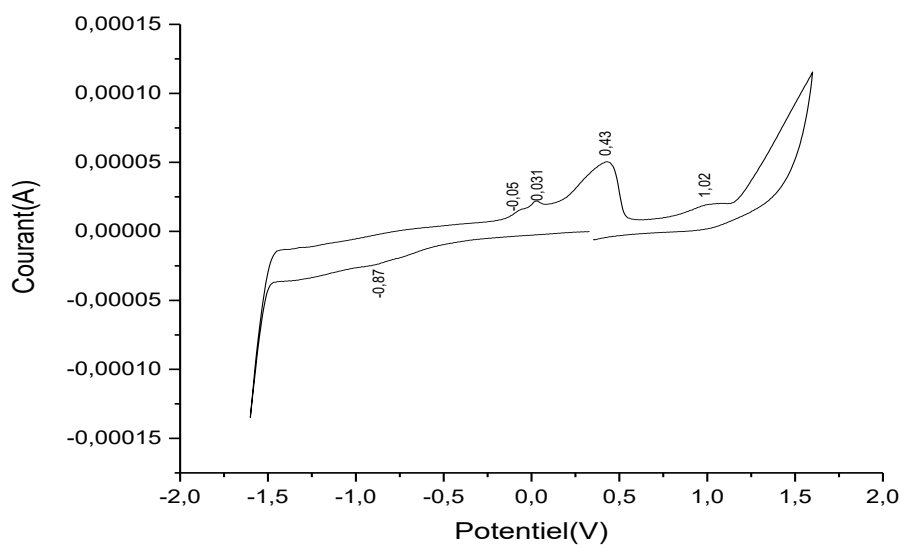


Figure IV.13: Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Pro})]$

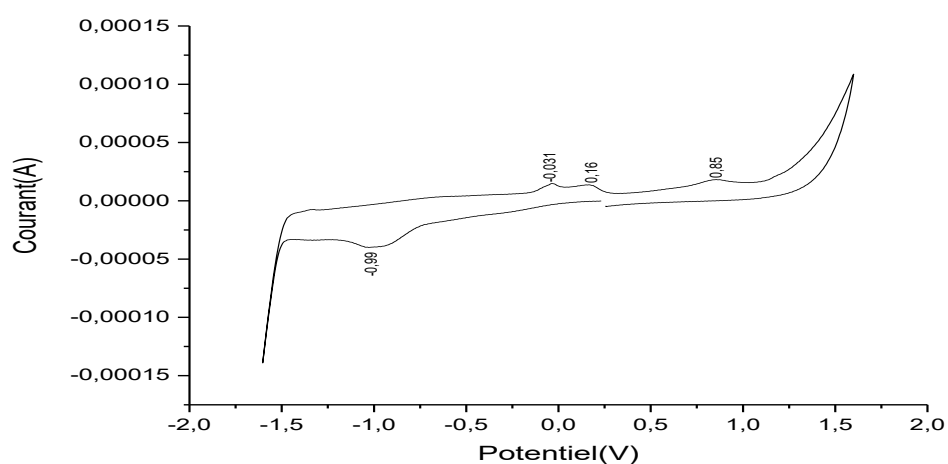


Figure IV.14: Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{Hdmg})(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{NO}_3$

Tableau .IV.9: donnees électrochimiques des acides aminés et des sels métalliques

Composé	Epa (V)	Epc (V)	ΔE_p [mV]
Diméthylglyoxime	0.19	-1.3	1490
	0.92	-	-
Tryptophane	-0.12	-0.49	370
	0.26	-	-
	0.98	-	-
Proline	-0.11	-0.91	800
	0.07	-	-
	0.7	-	-
Tyrosine	-0.12	-1.23	1110
	0.59	-	-
	0.78	-	-
	1.28	-	-
Lysine-Cl	-0.77	-1.32	550
	-0.07	-0.96	890
	0.13	-	-
	0.40	-	-
	0.94	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.58	-0.95	1530
	1.05	-0.50	1550
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1.04	-0.92	120
	0.05	-	-
	0.2	-	-
	0.84	-	-

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau .IV.10: Donnés électrochimiques des complexes avec les acides aminés

Complexe	Epa (V)	Epc (V)	ΔE_p [mV]
[Cu (Hdmg)(Lys-Cl)(H ₂ O) ₂]	-0.16	-	-
	0.11	-	-
	0.35	-1.1	1450
	1.02	-0.80	1820
[Ni (Hdmg)(Lys-Cl)]	-0.01	-1	990
	0.37	-	-
	1.13	-	-
	1.28	-	-
[Cu(Hdmg)(Trp)]	-0.64	-	-
	0.02	-	-
	0.43	-1.27	1700
	1	-	-
[Ni (Hdmg)(Trp)]	-0.01	-1.23	1220
	0.34	-1	1340
	0.86	-	-
[Cu(Hdmg)(Pro)]	-0.49	-	-
	-0.10	-	-
	0.15	-	-
	0.87	-1.14	2010
	1.15	-0.66	1810
[Ni (Hdmg)(Pro)]	-0.05	-0.87	820
	0.03	-	-
	0.43	-	-
	1.02	-	-
[Cu(Hdmg)(Tyr)]	-0.75	-	-
	-	-1.37	-
	1.22	-0.92	2140
[Ni (Hdmg)(Tyr)]	-0.13	-1.20	1070
	0.16	-	-
	0.95	-	-

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

Tableau. IV.11: Données électrochimiques des bases puriques

Composé	Epa (V)	Epc (V)	ΔE_p [mV]
Adénine	-0.88	-1.86	980
	0.38	-0.53	910
	0.69	-	-
	1.17	-	-
Guanine	-0.68	-1.43	750
	-0.18	-0.93	750
	0.35	-	-
	1.12	-	-

Tableau. IV.12: Données électrochimiques des Complexes avec les bases puriques

Complexe	Epa (V)	Epc (V)	ΔE_p [mV]
[Cu(Hdmg)(Ade)] 2NO ₃	-0.75	-	-
	0.85	-0.97	1820
	-	-0.75	-
	-	-0.46	-
[Ni (Hdmg)(Ade)(H ₂ O) ₂]NO ₃	-1.35	-0.99	360
	-0.03	-	-
	0.16	-	-
	0.85	-	-
[Cu(Hdmg)(Gua)]	-0.83	-	-
	-0.12	-	-
	0.12	-	-
	0.4	-	-
	0.65	-1.09	1740
	1.16	-	-
[Ni (Hdmg)(Gua)]	-	-1.10	-
	-	-0.45	-
	-0.82	-	-
	-0.09	-	-
	0.16	-	-
	0.43	-	-
	0.76	-	-
	1.13	-	-

V.1.Introduction

Notre organisme a besoin d'énergie pour fonctionner correctement. Les cellules transforment les nutriments apportés par l'alimentation en énergie et en eau. Cette transformation génère environ 2% de molécules d'oxygène. L'oxygène peut s'avérer délétère en raison de son caractère oxydant, il est à l'origine de la formation de dérivés plus réactifs appelés radicaux libres.

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire [56].

Le potentiel antioxydant d'un composé peut être déterminé sur la base de son activité de piégeage d'un radical libre et stable contenant un électron célibataire dans sa structure : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) tel que décrit par Sadhu et coll [57].

Dans ce chapitre, l'activité antioxydante des complexes synthétisés a été déterminée en utilisant le système 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Les antioxydants réagissent avec le radical libre stable DPPH (couleur violet foncé) et le convertissent en DPPH jaune. Le degré de décoloration indique le potentiel de piégeage des radicaux libres de l'échantillon / antioxydant.

V.2. Définition des antioxydants

Les antioxydants sont des molécules naturelle ou synthétiques qui possèdent la propriété de protégés les tissus vivants d'être endommager par les radicaux libres. Donc inhibe les processus d'oxydation dans ces phases initiales.

Le Pouvoir antioxydant est un caractère déterminant la tendance d'une molécule de piéger les radicaux libres en faible concentration et de grande efficacité.

V.3.Radicaux libres

Un radical libre RL est une entité chimique (atome, molécule, fragment de molécule) capable d'exister sous forme indépendante, contenant au moins un électron libre sur sa couche externe (ou contenant deux électrons de même spin dans une case quantique), ce qui augmente considérablement sa réactivité par nécessité de se combiner avec un autre électron pour atteindre la stabilité selon un phénomène d'oxydation [58, 59].

Exemple: ($\cdot\text{OH}$).

Les radicaux libres peuvent être formés par trois procédés:

1. Addition d'un électron libre à un non radical ($\text{NR} + e \rightarrow \text{R}\cdot$)
2. Perte d'un électron par un non radical ($\text{NR} - e \rightarrow \text{R}\cdot$)
3. Scission homolytique d'une liaison covalente ($\text{A-B} \rightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$)

V.4.Méthodes d'étude de l'activité antioxydante

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'activité antioxydante in vitro par le piégeage de différents radicaux libres, ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH• (diphénylpicrylhydrazyle). Parmi ces techniques, nous citons :

❖ Le piégeage du radical libre DPPH•:

Le DPPH• (2-2-diphényl hydrazyl-1-picryl hydrazyl) est un radical libre stable de couleur violacée qui absorbe à 517 nm. En présence de composés anti-radicalaires, le radical DPPH• est réduit et change de couleur en virant au jaune. Les absorbances mesurées à 517 nm servent à calculer le pourcentage d'inhibition du radical DPPH•, qui est proportionnel au pouvoir antiradicalaire de l'échantillon.

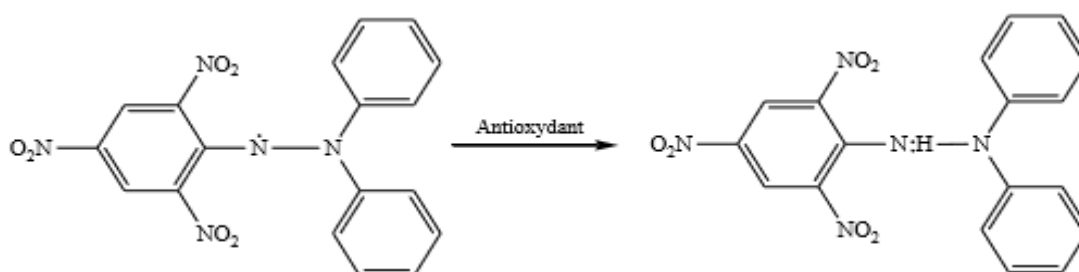


Figure V.1: Réduction du radical DPPH

❖ Mode opératoire de l'activité pour les complexes avec les acides aminés et les bases puriques

L'activité du balayage du radical DPPH a été mesurée selon le protocole décrit par Wang et coll. Une solution de DPPH a été préparée par solubilisation de 2 mg de DPPH dans 100 ml d'éthanol. La solution a été ensuite placée à l'obscurité pendant 1h

Dans des tubes en verre, on prépare une série de dilutions de complexes ainsi que celle du contrôle positif acide ascorbique (AA) avec une concentration de la solution mère de (30 mmol/l) afin d'obtenir les concentrations suivantes (15 ; 7.5 ; 3.75 ; 1.88 ; 0.94 ; 0.47 mmol/l), ces solution sont préparés dans le DMSO. Après on introduit 2 ml de la solution DPPH. Après agitation, les tubes sont placés à l'obscurité à température ambiante pendant 1heure. Concernant le contrôle négatif, il contient seulement 2 ml de la solution DPPH et 40 µl DMSO.

La lecture est effectuée par la mesure de l'absorbance à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis. L'activité antioxydante est calculée selon l'équation suivante:

$$\% \text{ d'activité antioxydante} = [(A_0 - A)/A_0] \times 100$$

A₀:absorbance de contrôle négatif (DPPH + DMSO)

A: absorbance de l'échantillon

Les valeurs d'IC₅₀ (la concentration d'échantillon nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH) sont déterminées à partir de la courbe [% inhibition = f (concentrations)]. À noter que le pouvoir antioxydant d'un composé est d'autant plus élevé que son IC₅₀ est petit.

V.5.Résultats et discussions de l'activité antioxydante des complexes

Les valeurs IC₅₀ inférieures indiquent une plus forte capacité du composé testé à agir comme un capteur de DPPH tandis que les plus élevées indiquent une activité de piégeage inférieure des piégeurs.

Tous les complexes ont montré une activité antioxydante avec des valeurs d'IC₅₀ variant entre 1.08 et 18.6 mg / ml tandis que l'acide ascorbique (AA, témoin positif) présentait une valeur de 0.13 mg /ml (figure V.2).

L'activité des complexes avec les acides aminés est probablement due à la présence des groupes OH (de l'acide aminé ou de la diméthylglyoxime) non déprotonées lors de la complexation qui peuvent facilement libérer un hydrogène pour réduire le DPPH.

La forte activité des complexes avec la lysine-monochloridrique (complexes 9 et 11) peut être expliquée par la présence d'hydrogène lié au chlore dans la structure de l'acide aminé qui peut facilement libérer cet hydrogène pour participer à la réduction de DPPH.

Par contre la forte activité des complexes à la base de la guanine (complexes 10 et 12) est probablement due à la présence du groupe OH de la diméthylglyoxime non déprotonées lors de la complexation et au faible potentiel d'oxydation de l'ion métallique de ces complexes qui peuvent facilement libérer un électron pour réduire le DPPH.

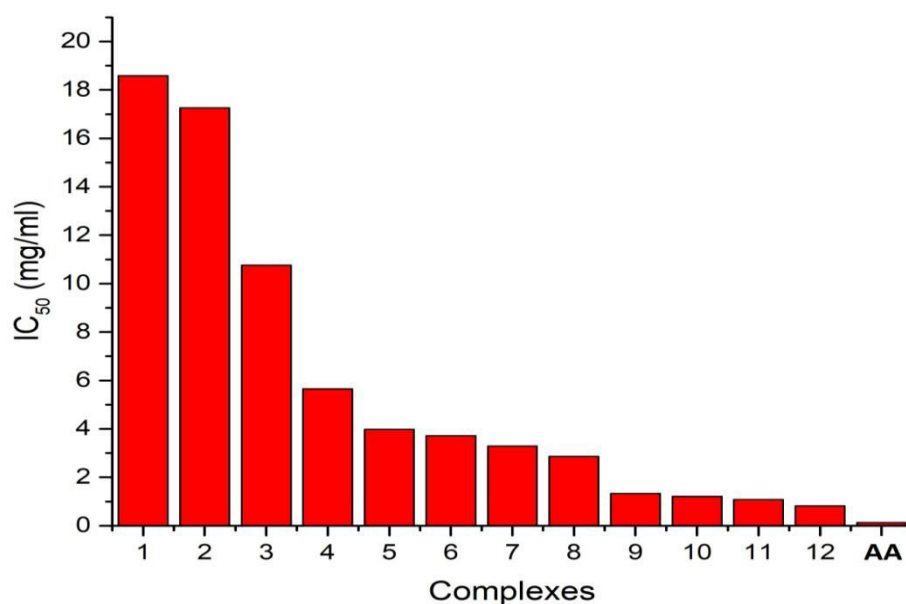


Figure V.2: Activité antioxydant des complexes en utilisant le dosage DPPH
(IC₅₀ = mg / ml)

Avec :

1 → [Ni(Hdmg)(Ade)(H₂O)₂] NO₃

2 → [Ni(Hdmg)(Pro)]

3 → [Cu (Hdmg)(Tyr)]

4 → [Ni (Hdmg)(Trp)]

5 → [Ni(Hdmg)(Tyr)]

6 → [Cu (H₂dmg)(Ade)] 2NO₃

7 → [Cu (Hdmg)(Pro)]

8 → [Cu (Hdmg)(Trp)]

9 → [Ni (Hdmg)(Lys-Cl)]

10 → [Ni (Hdmg)(Gua)]

11 → [Cu (Hdmg)(Lys-Cl)(H₂O)₂]

12 → [Cu (Hdmg)(Gua)]

La réalisation du présent mémoire nous a permis de synthétiser et caractériser des nouveaux complexes mixtes du Cu(II) et Ni(II) avec la diméthylglyoxime comme ligand primaire et une série des acides aminés (lysine-monochloridrique, tryptophane, proline et tyrosine) et une série des bases puriques (adénine et guanine). Pour mener à bien ce travail, une étude bibliographique a été effectuée préalablement pour détailler tous ce qui concerne ce type de composés, à savoir leurs définitions, mode d'obtention, applications...

L'étude par spectroscopie infrarouge, a révélé le mode de coordination des ligands présents dans ces complexes. Cette étude s'est faite en comparant les spectres de complexes à ceux des ligands correspondants. Pour tous les complexes, le ligand primaire est lié d'une manière bidentate au métal central par les atomes d'azote de la fonction oxime.

Tous les ligands secondaires sont liés au métal de manière bidentate soit par les sites NN dans le cas de l'adénine soit par les sites NO dans le cas des acides aminés et la guanine.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'ils absorbent tous dans l'ultra-violet et dans le visible. Cette étude a permis aussi d'observer les différentes transitions électroniques M-L et intra ligand. Ces complexes sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Permettent de proposer des géométries plan carrée et octaédrique.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique, qui montre des processus redox irréversibles correspondant aux couples Cu(II)/Cu(I) et Cu(I)/Cu(0).

Par contre, les complexes de nickel montrent un processus irréversible due au couple Ni(II)/Ni(0) et des oxydations irréversibles de Ni en Ni(I) et de Ni(I) en Ni(II).

L'activité antioxydante des complexes a été déterminée en utilisant la méthode du DPPH·, les complexes avec la lysine-monochloridrique et la guanine ont montré un effet antioxydant efficace comparé à celle de l'acide ascorbique (AA) utilisé comme antioxydant de référence dans ce travail.

Ces complexes étudiés pourraient être l'objet d'une source potentielle d'additifs synthétiques dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique à condition que ces derniers ne présentent aucune toxicité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2 e édition. Belgique, 1999.
- [2] J. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 1. 2003.
- [3] ShaziaRafique, Muhammad Idrees, Anwar Nasim, Haji Akbar and Amin Athar, Biotechnology and Molecular Biology Reviews, Vol. 5(2), 2010. 38-45.
- [4] Kratz F; SCHÜTTE M. T. ; The Cancer journal, 1998, vol. 11, no4, pp. 176-182.
- [5] Maribel Navarro, William Castro, Marilyn Madamet, RémyAmalvict, Nicolas Benoit and Bruno Pradines, Malaria Journal, 2014, 13:471.
- [6] ÉvaA. Enyedy, LászlóHorváth, AnasztáziaHetényi, TizianoTuccinardi, Christian G.Harteringer, Bernhard K. Keppler, Tamás Kiss, Bioorganic & Medicinal Chemistry, Volume 19, Issue 14, 2011, Pages 4202–4210.
- [7] A. Chakravarty. Coord. Chem. Rev.13 (1974) 1.
- [8] Peng-peng Zhang, Jun Peng, Ai-Xian Tian, Jing-Quan Sha, Hai-Jun Pang, Yuan Chen, Min Zhu, Yong-Hui Wang. Journal of Molecular Structure. 931 (2009) 50-54.
- [9] Gang C, Qingcui C, Luyan Z, Jiannong Ye, Analytica Chimica Acta, 457 (2002) 225-233.
- [10] Zheng-Yuliu, H M Dong, X G Wang, X J Zhao, E Cuiyang. Inorganica Chimica Acta, 416 (2014) 135-141.
- [11] Verma S, Mishra AK, Kumar J, Accounts of Chemical Research, 43 (2010) 79-91.
- [12] Alabdali, A J, Ibrahim F M. (2014). Synthesis and Thermal Study of Co(II), Ni(II), Cu (II) Mixed Ligand Complexes Using Histidine As Tridentate Ligand. IOSR Journal of Applie Chimistry. 6, 6, 60-63.
- [13] Mortad, I. R. (2015). Complexes de cuivre avec des ligands de type salen: synthèse et caractérisation. Mag: Tlemcen.
- [14] Mokhtari R. (2012). Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées. Mag : chimie de l'environnement : UMMTO.

- [15] Maouche R. Kadi C.(2016). Complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec des bases de Schiff dérivées d'acides aminés: synthèse, caractérisation et propriétés biologiques. Master en Chimie, Chimie des Matériaux Université A. MIRA – Bejaia, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie.
- [16] Daoudi S; Haniche F. (2017). Etude de complexes de Cu(II) ; Ni(II) ; Co(II) et Mn(II) avec la curcumine et une série de bases azotées. Mag : chimie pharmaceutique: UMMTO.
- [17] Xu-Jie Shen, Li-Ping Xiao and Ru-Ren Xu. Acta Cryst. E61 (2005) 1185-1187.
- [18] Eduard coropceanu, Lilia Croitor , Maria Gdaniec , Barbara Wicher , Marina Fonari. Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 2151-2158.
- [19] Birsen S. Buyuktas and Ozgur Atas. Transition metal Chemistry. 31 (2006) 56-61.
- [20] Goswami, T. K., Gadadhar, S., Gole, B., Karande, A. A., & Chakravarty, A. R. (2013). Photocytotoxicity of copper (II) complexes of curcumin and N-ferrocenylmethyl-L-amino acids. European journal of medicinal chemistry, 63, 800-810.
- [21] Majdi, S., Jabbari, A., Heli, H., & Moosavi-Movahedi, A. A. (2007). Electrocatalytic oxidation of some amino acids on a nickel–curcumin complex modified glassy carbon electrode. Electrochimica acta, 52(14), 4622-4629.
- [22] A.Stanila, Cs.Nagy, A.Marcu, D.Coza, D.Rusu, L.David. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267(2009) 419-421.
- [23] P Rabinda Reddy; M Radhika and P Manjula . J. Chem.Sci. 117 N°3 (2005) 239-246.
- [24] Serano-Padial E, Choquesillo-Lazartes D, Bugella Altaminano E, Castineiras A, Carballo R. Polydron 21 (2002) 1451.
- [25] Hodgson JD, Prog Inorg Chem. 23 (1977) 210.
- [26] M. Hesse, Meier, B.Zeeh, méthodes spectroscopique pour la chimie organique, edition masson, 1997, P 1-5-47-48.
- [27] Marie .Florence .Grenier .Loustalot, caractérisation des polymers par RMN, 1988.
- [28] Skoog, et al. (2007). Principales of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169.

- [29] Starr EJ, Naidoo M, Hutton AT, Moss JR, *Journal of Organometallic Chemistry*, 526 (1996) 321-327.
- [30] Caleb Noble Chandar S, Sangeetha D, Arumugham MN, *Transition Met Chem*, 36 (2011) 211-216.
- [31] Zhan SZ, Dai Q, Yuan CW, *Transition Met. Chem*, 24 (1999) 74-76.
- [32] Adkhis A, Benali-Baitich O, Djebbar S, Kadri A, Khan M, Bouet G, *Synth. React. Met. Org. Chem*, 33 (2003) 35-50.
- [33] Alexander V, *J Inorg. Chim, Acta*, 204 (1993) 109.
- [34] Jadhav SS, Kolhe NH, Athare AE, *Internat J Pharma and Bio Sciences*, 4 (2013) 45-54.
- [35] Osunlaja AA, Ndahi NP, Ameh, *JA African J Biotech*, 8 (2009) 4-11.
- [36] Cardoso WS, Dias VLN, Costa WM, Rodrigues IA, Marques EP, Sousa AG, Cicero JB, Chaojie Song WBB, Liu H, Aldaléa JZ, Marques LB, *J ApplElectrochem*, 39 (2009) 55-64.
- [37] Das JK, Dash KC, *Transition MetalChemistry*, 12 (1987) 69-73.
- [38] Rabindra Reddy P, Mohan Redday A, *Pro. Indian Acad. Chem. Sci*, 112 (2000) 593-600.
- [39] Wagner CC, María H. Torre MH, Enrique J. Baran L, *J. Pharm*, 27 (2008) 197-202.
- [40] El-Gahami MA, Khafagy ZA, Ali AM, Ismail NM, *J Inorg and Organomet Polymers*, 14 (2004) 117-129.
- [41] Rosu T, Negoiu M, Circu V, *Analeleuniversității din București*, 2005.
- [42] Tidjani-Rahmouni N, Bensiradj NH, Djebbar S, Benali-Baitich O, *J MolecStruct*, 1075 (2014) 254-263.
- [43] Stanila A, Marcu A, Rusu D, David L, *J Mol.Struct*, 834 (2007) 364-368.
- [44] Masoud MS, Amira MF, Ramadan AM, El-Ashry GM, *J SpectrochimActa*, 69 (2008) 230-238.
- [45] B. Balasubramanian, C.N.Krishnan, *Polyhedron* 5 (1986)669-Academic Press, New York, 1971.P.61
- [46] L.Sacconi, *Coord. Chem. Revs* ,1(1-2) ,192(1966).
- [47] F.A.Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic chemistry, A comprehensive Text book* ,3rd Edition Interscience, New.York, p.863(1972).

- [48] Amina A. Soayed and Heba M. Refaat, *J Chilean chemical society*, 58 (2013) 1-9.
- [49] Zahid HC, Arif M, Sarfraz M, *Appl. Organometal. Chem*, 21 (2007) 294-302.
- [50] A.B-P.llever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Amsterdam. (1968)
- [51] Zaworotko MJ, Hammud HH, Kabbani A, Mcmanus GJM, Ghannoum AM, Masoud MS. *J Chem crystallogr*, 39 (2009) 853-863.
- [52] Bouchoucha A, Contribution de la complexation à l'activité biologique d'une série de ligands hétérocycliques d'intérêt pharmaceutique thèse de doctorat. Chimie et Physique des Matériaux Inorganique, 2015 ; l'USTHB, Alger.
- [53] A.Bouchoucha A, Terbouche, A. Bouronina and S. Djebbar, *Inorg. Chim. Acta* 418.
- [54] Guinebert E, Durand P, Prost M, Grinand R and Bernigault R, *Sixièmes Journées de la Recherche Avicole 2005*; 554-558.
- [55] Sadhu SK, Okuyama E, Fujimoto H, Ishibashi M, *Chemical & pharmaceutical Bulletin*, 51 (2003) 595-98.
- [56] Finaud, J., et al., *Oxidative Stress.*, 2006, 36 (4), 327-58.
- [57] Mac Laren, D., *Nutrition and Sport*. 8, 2007.

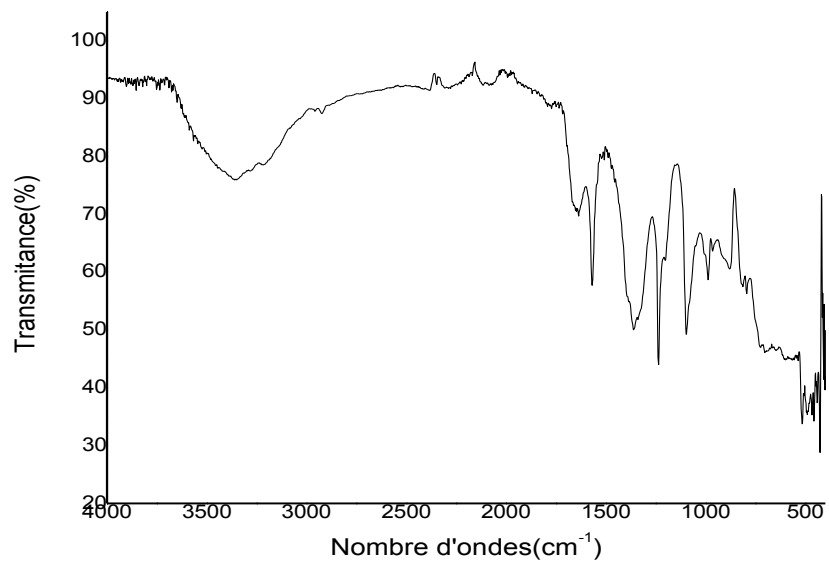


Figure 1: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Lys-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$

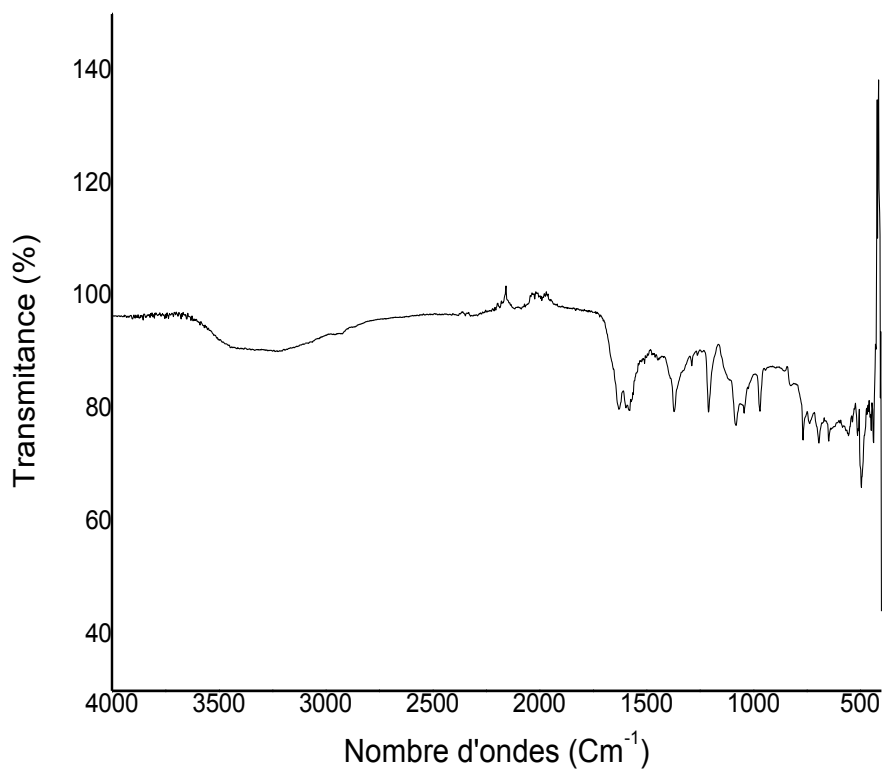


Figure 2: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Pro})]$

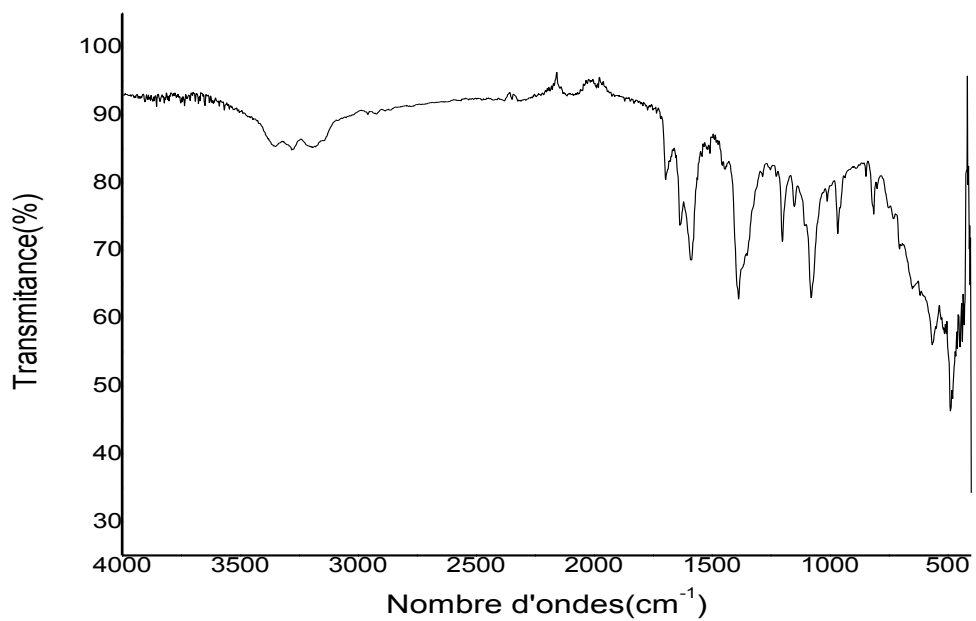


Figure 3: Spectre IR du complexe [Cu(Hdmg)(Tyr)]

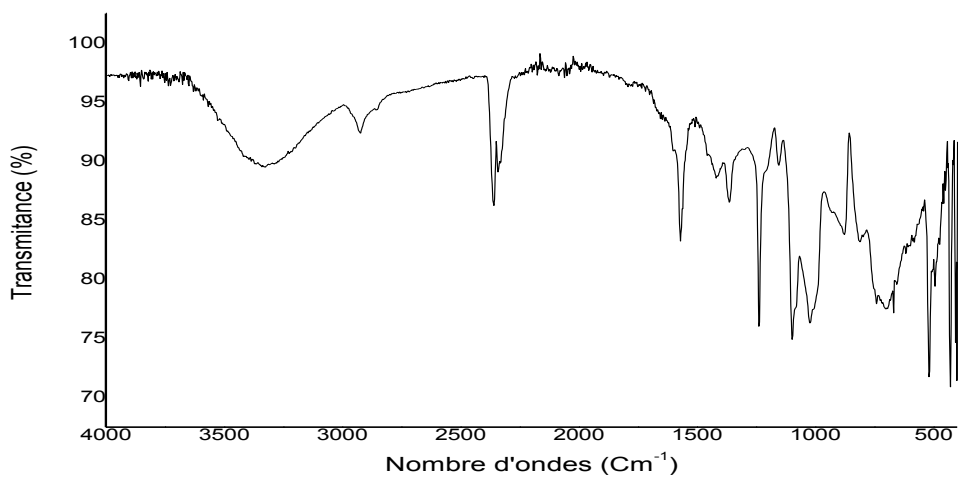


Figure 4 : Spectre IR du complexe [Ni (Hdmg)(Tyr)]

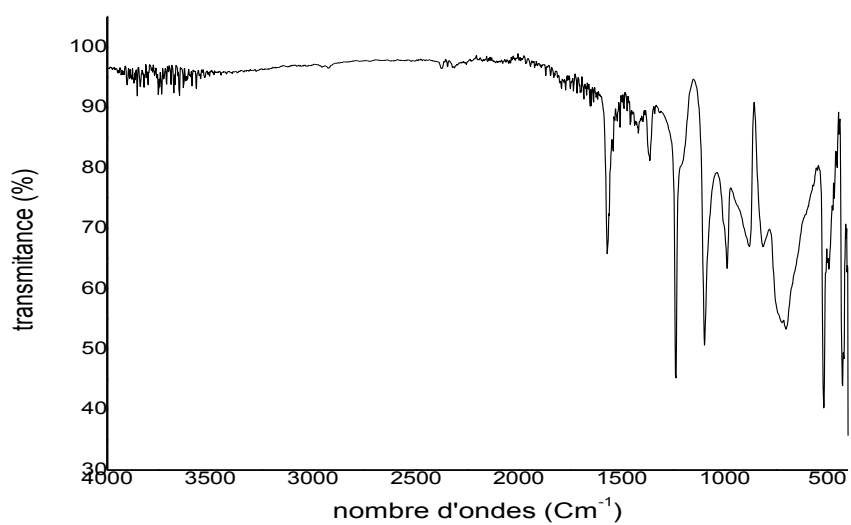


Figure 5: Spectre IR du complexe [Ni (Hdmg) (pro)]

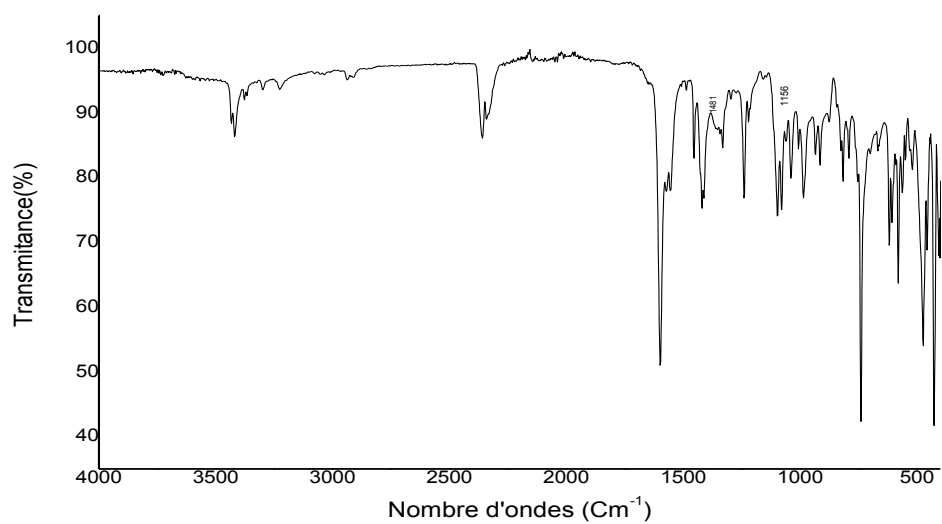


Figure 6: Spectre IR du complexe [Ni (Hdmg) (Trp)]

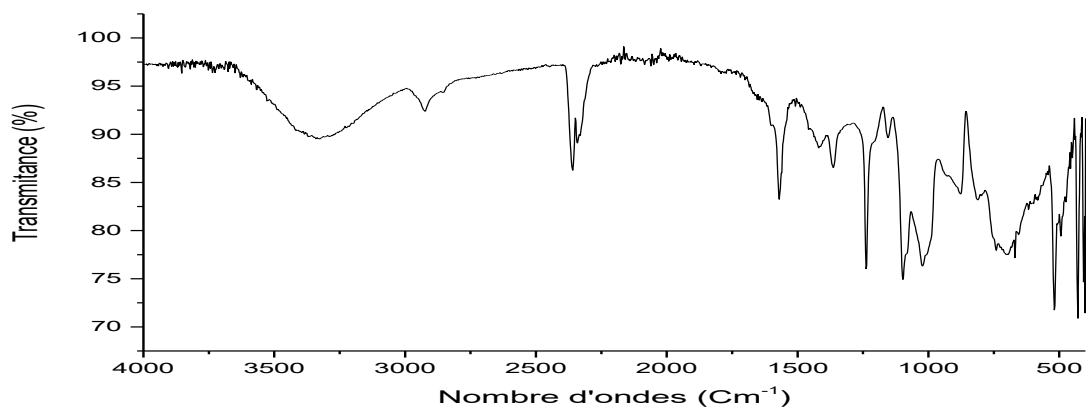


Figure7: Spectre IR du complexe [Ni (Hdmg)(Tyr)]

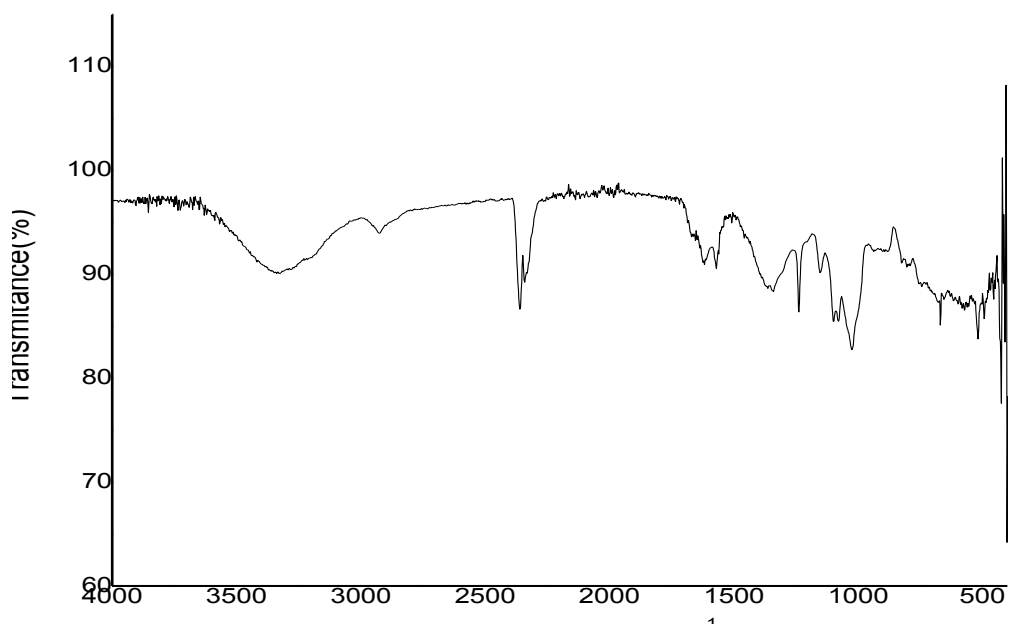


Figure8: Spectre IR du complexe [Ni (Hdmg) (Ade)(H₂O)₂]NO₃

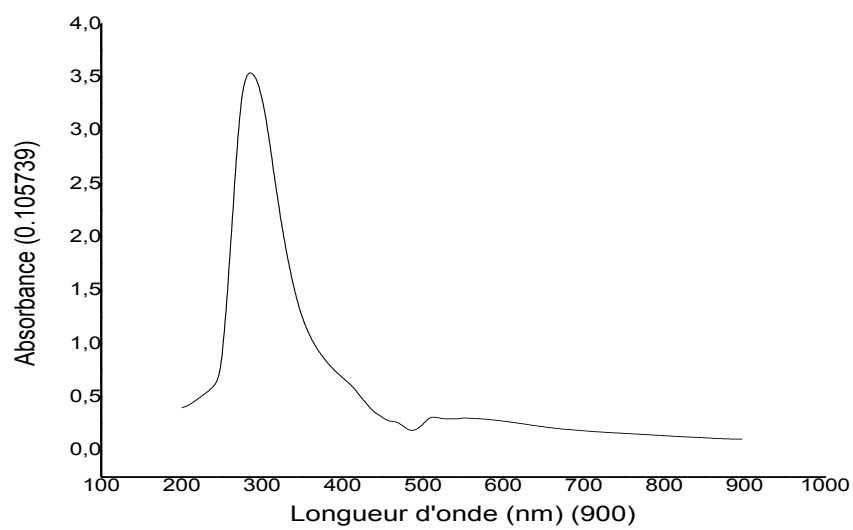


Figure9: Spectre UV-vis du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NO}_3$

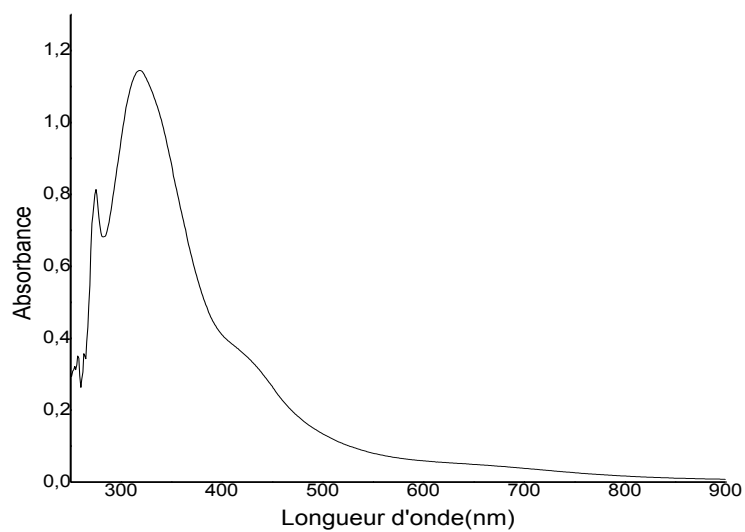


Figure10: Spectre UV-vis du complexe $[\text{Cu}(\text{Hdmg})(\text{Lys-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$

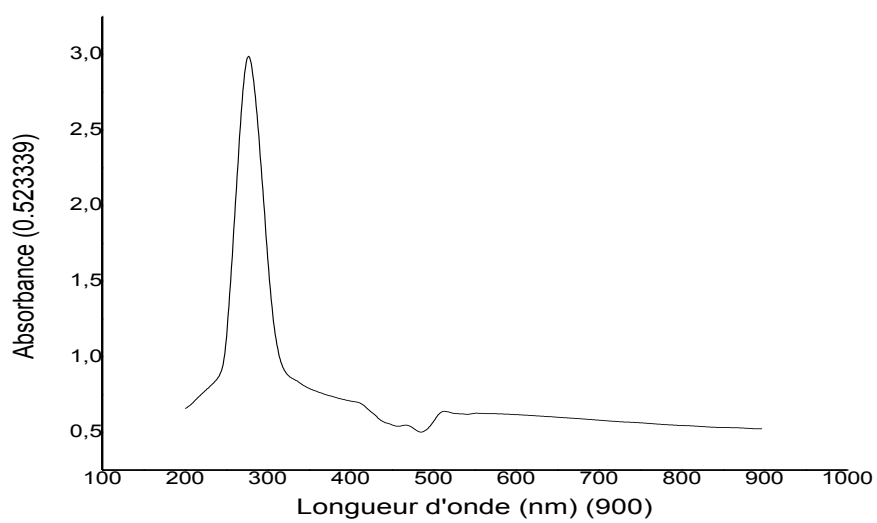


Figure11: Spectre UV-vis du complexe [Cu (Hdmg) (Trp)]

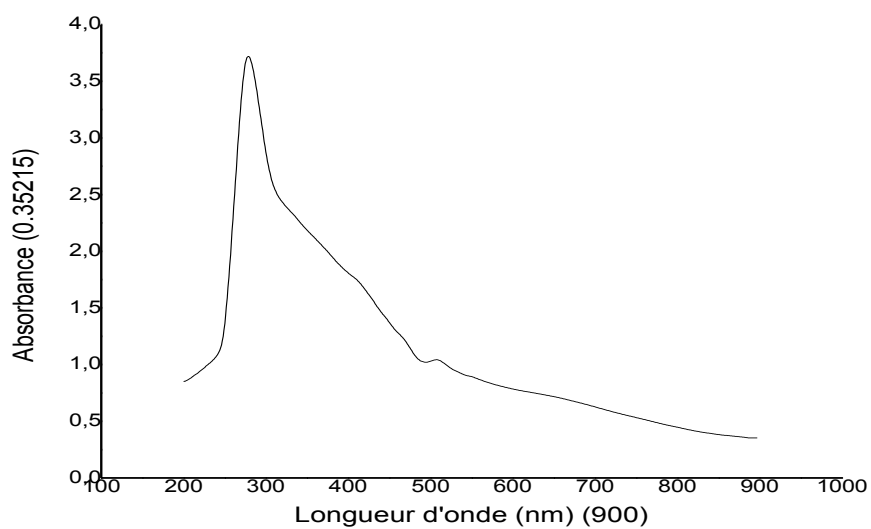


Figure12: Spectre UV-vis du complexe [Cu (Hdmg) (Tyr)]

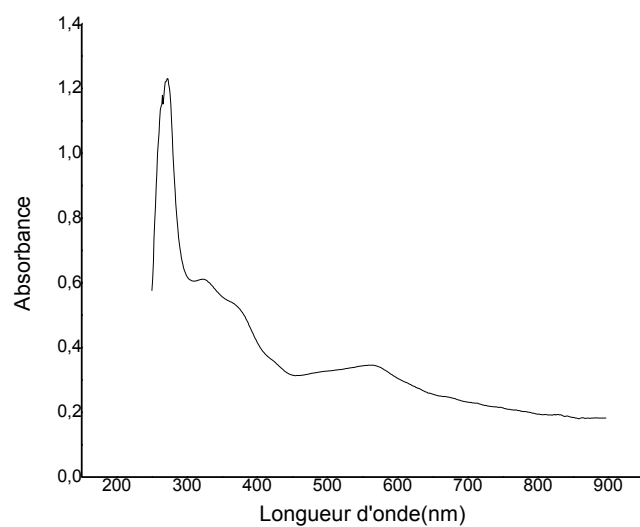


Figure13: Spectre UV-vis du complexe [Ni (Hdmg) (Lys-Cl)]

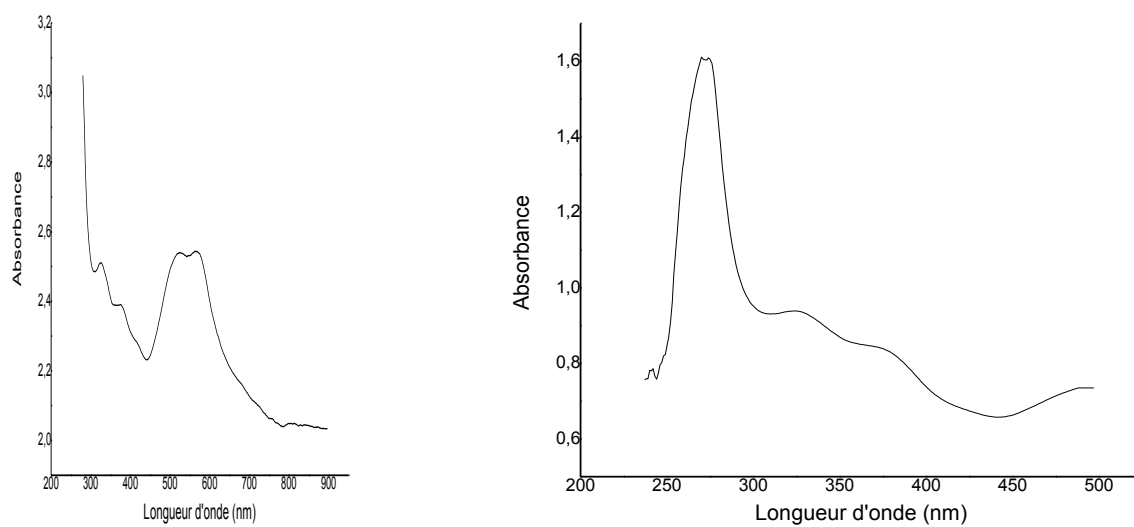


Figure14: Spectres UV-vis du complexe [Ni (Hdmg)(Pro)]

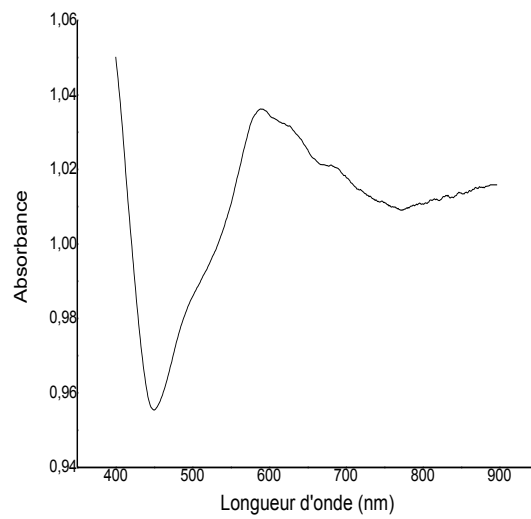
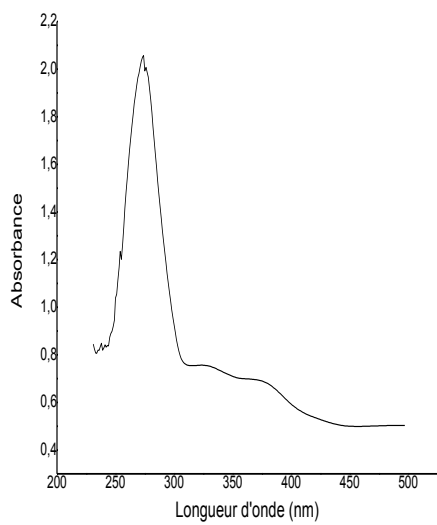


Figure15: Spectres UV-vis du complexe [Ni (Hdmg) (Tyr)]

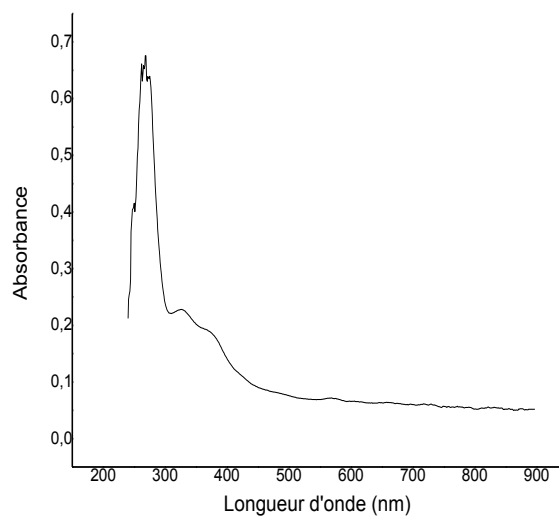
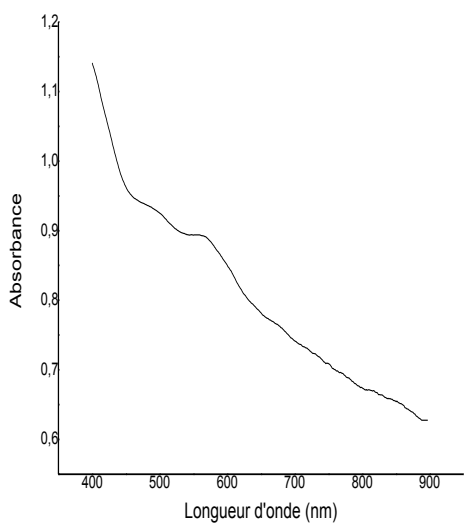


Figure16: Spectres UV-vis du complexe [Ni (Hdmg) (Gua)]

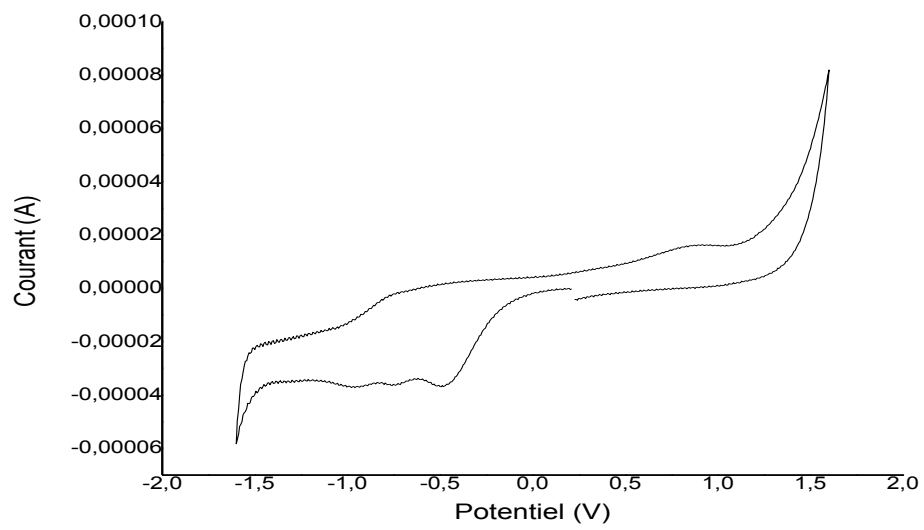


Figure17: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu (Hdmg) (Ade)] 2NO3

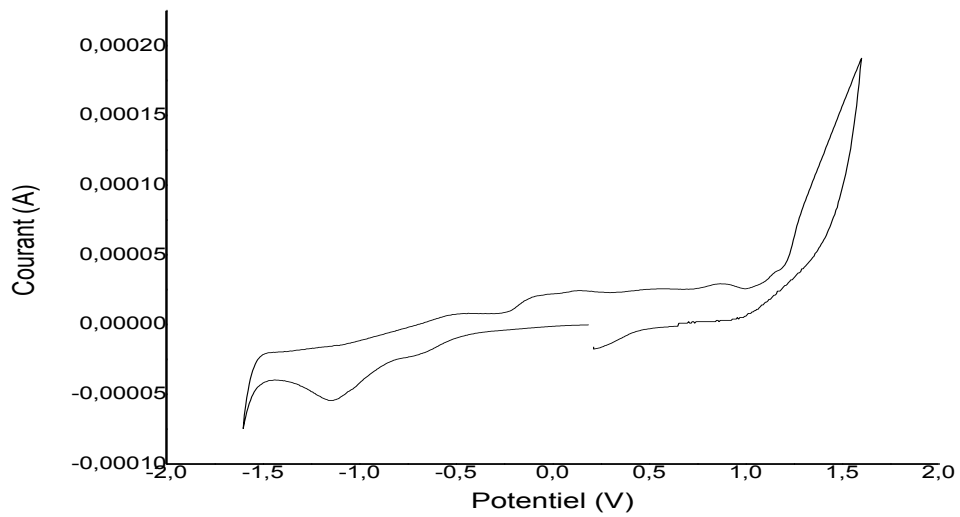


Figure18: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu (Hdmg) (Pro)]

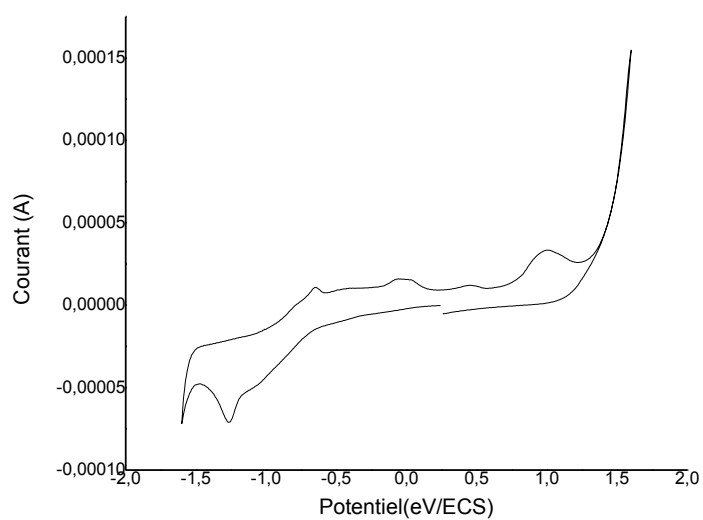


Figure19: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu (Hdmg) (Trp)]

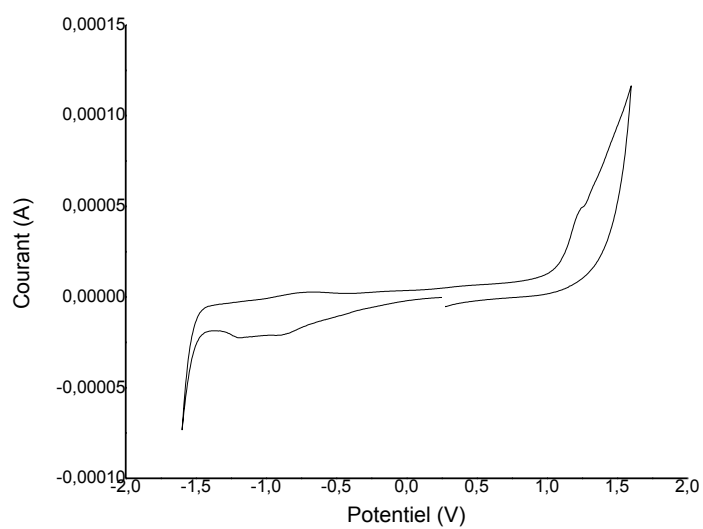


Figure20: Voltamogramme cyclique du complexe [Cu (Hdmg) (Tyr)]

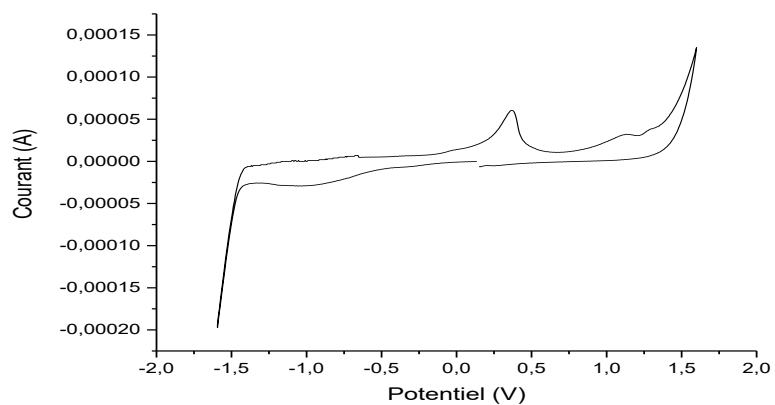


Figure21: Voltamogramme cyclique du complexe [Ni (Hdmg) (Lys-Cl)]

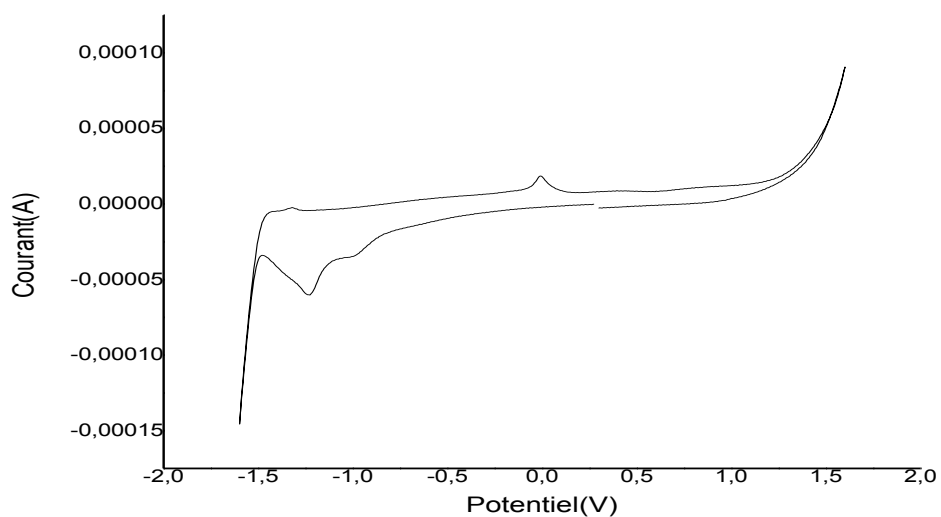


Figure22: Voltamogramme cyclique du complexe [Ni (Hdmg) (Trp)]

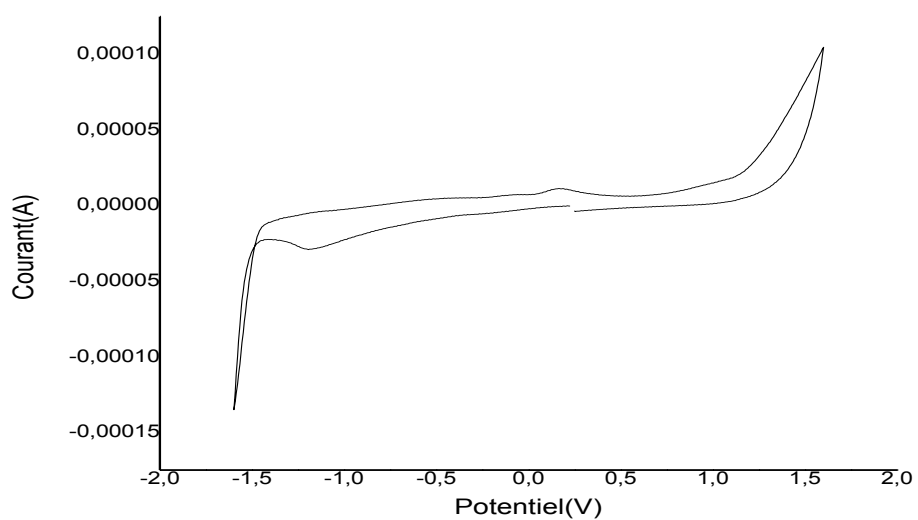


Figure23: Voltammogramme cyclique du complexe [Ni (Hdmg) (Tyr)]

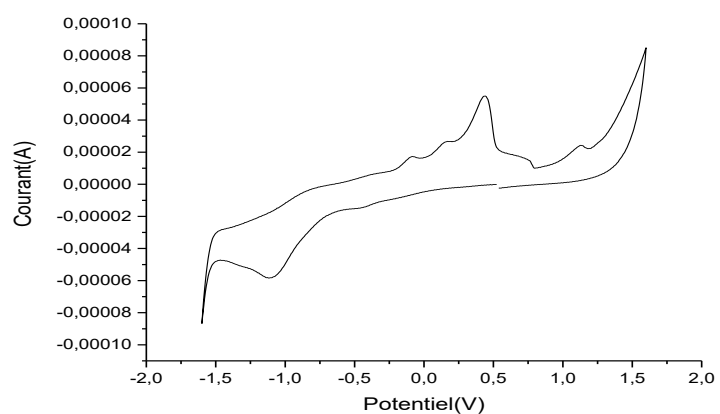


Figure24: Voltammogramme cyclique du complexe [Ni (Hdmg) (Gua)]

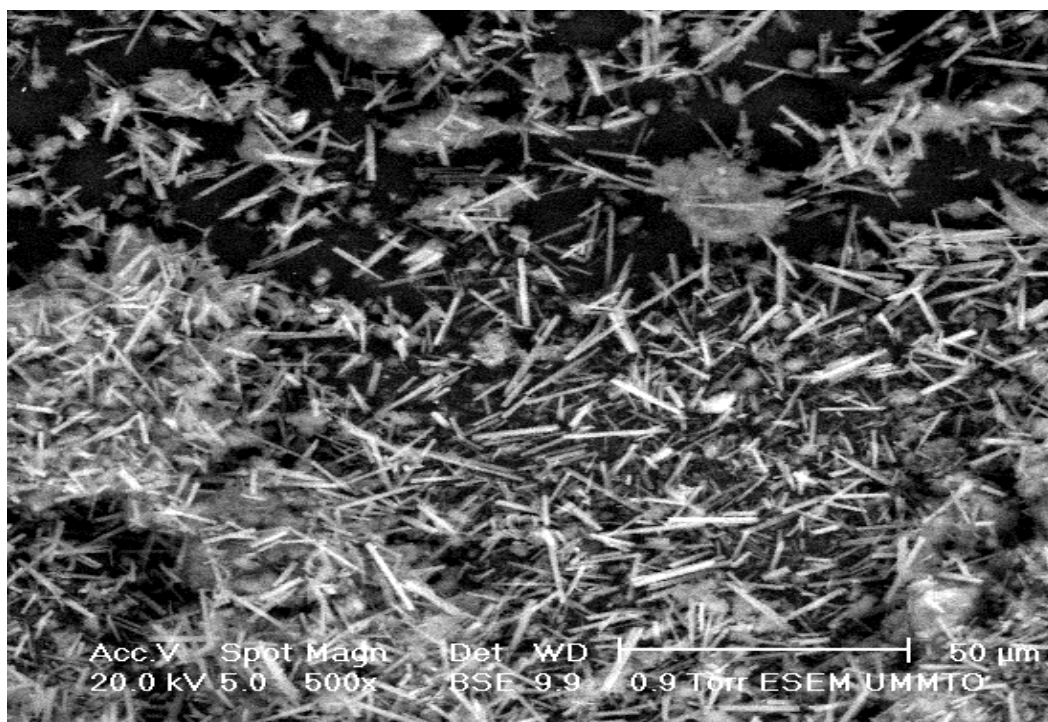


Figure 25: Image MEB du complexe [Ni(Hdmg) (Gua)]

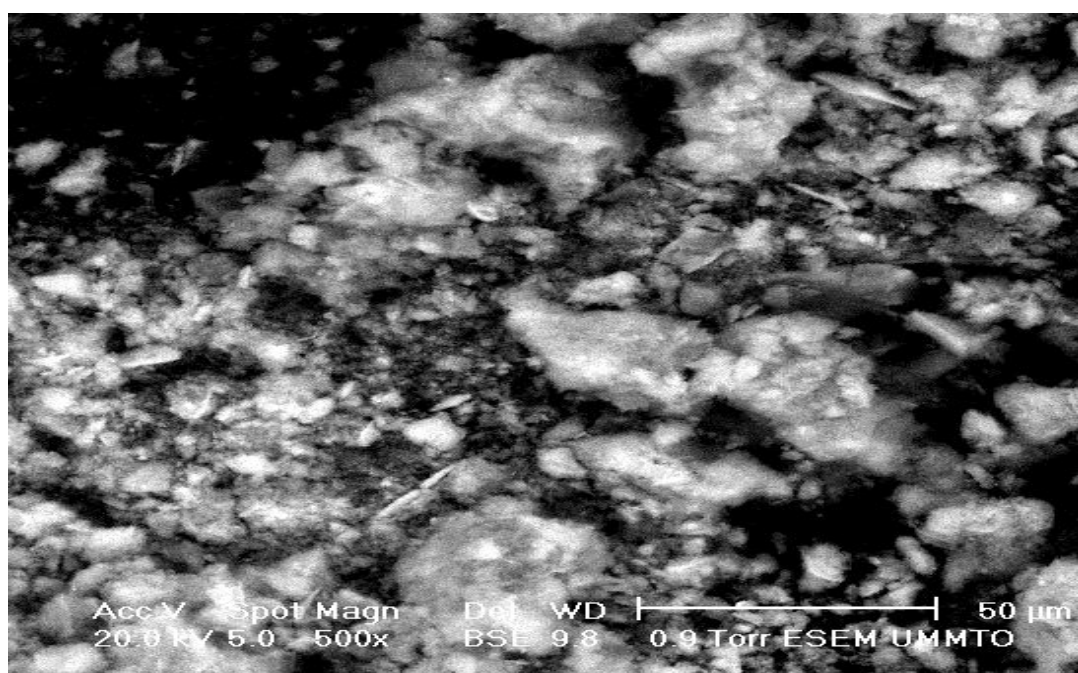


Figure 26: Image MEB du complexe [Cu(Hdmg) (Gua)]

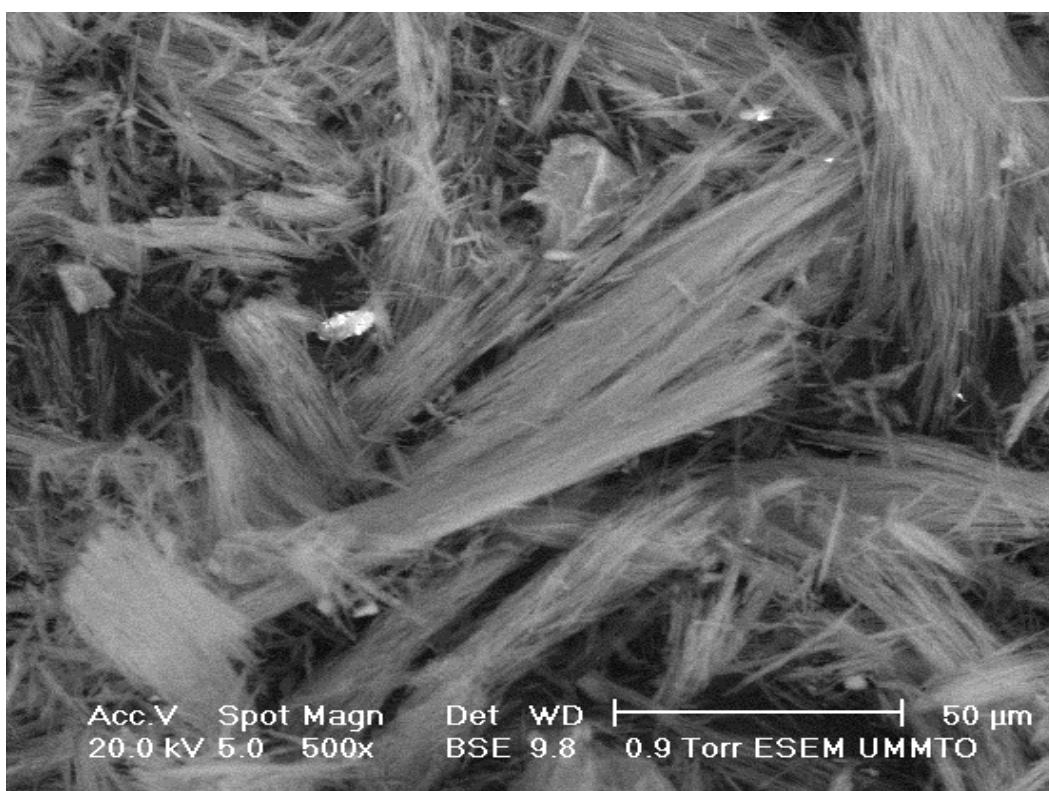


Figure 27: Image MEB du complexe [Ni(Hdmg) (Lys-Cl)]

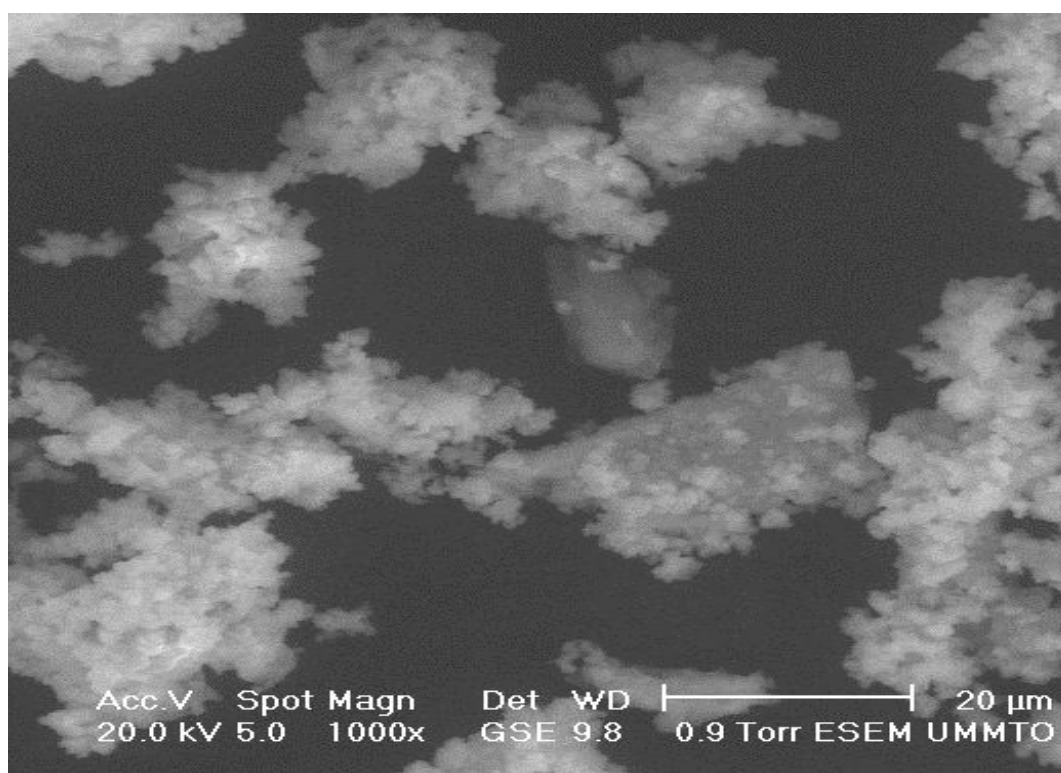


Figure 28: Image MEB du complexe [Cu(Hdmg) (Lys-Cl)(H₂O)₂]

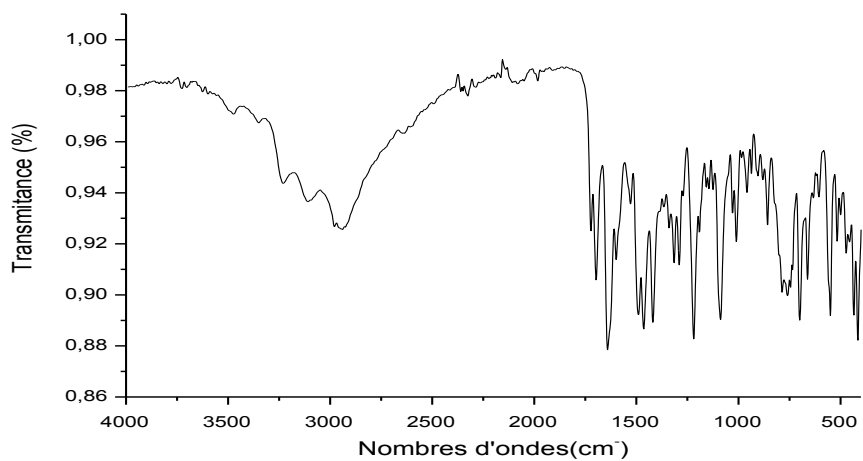


Figure 25: Spectre IR de la lysine mono-chloridrique

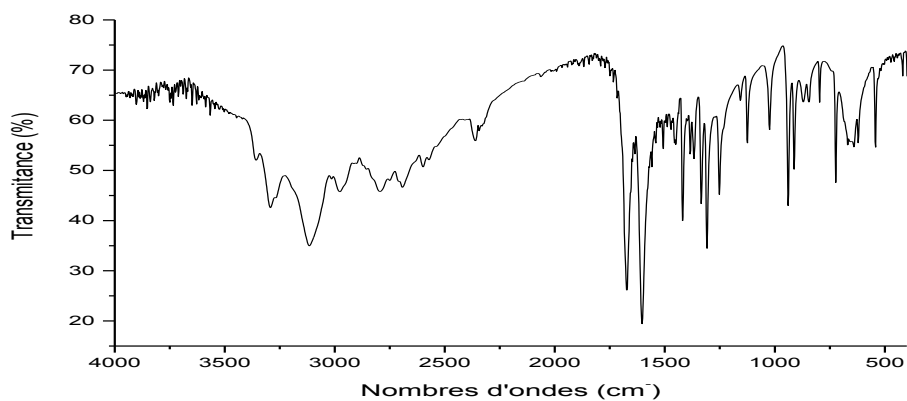


Figure 26: Spectre IR de l'adénine

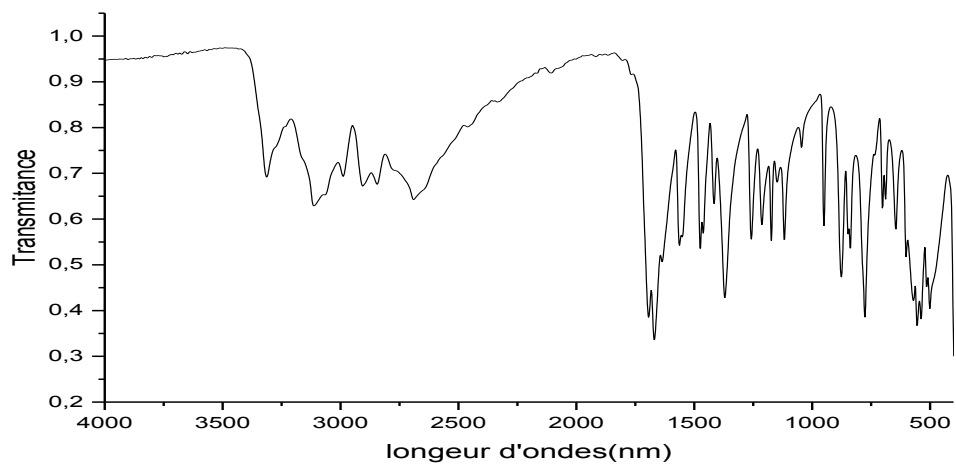


Figure 27: Spectre IR de la guanine

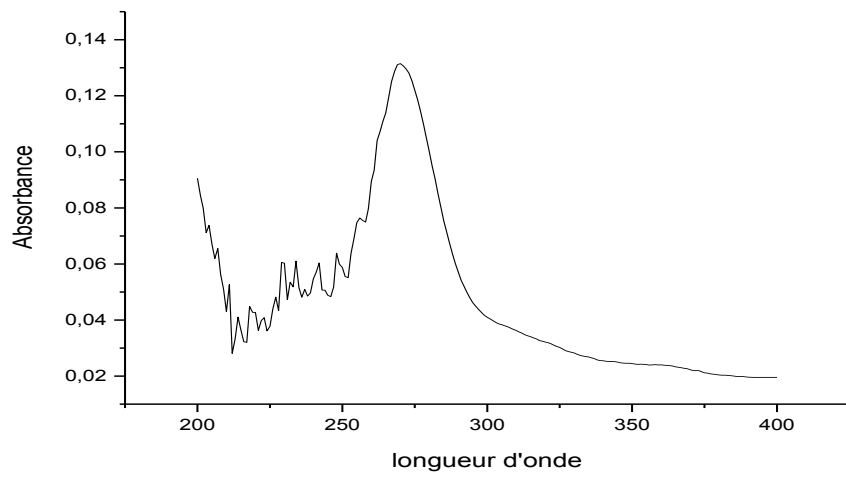


Figure 28: Spectre UV-Visible de la proline

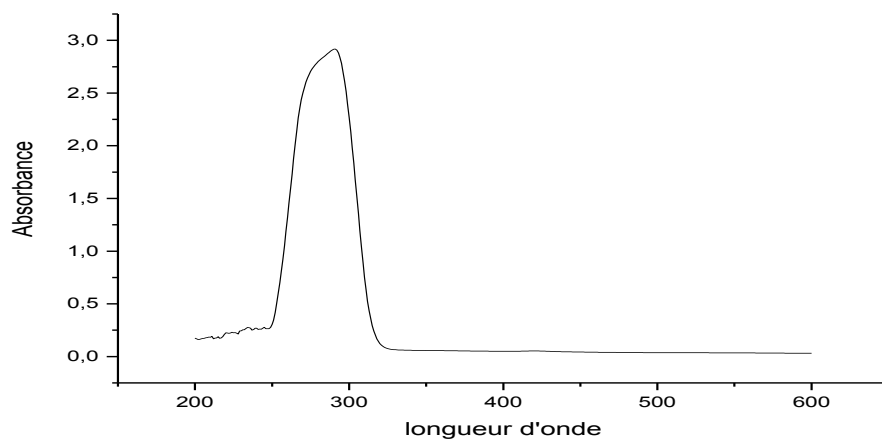


Figure 29: Spectre UV-Visible du tryptophane

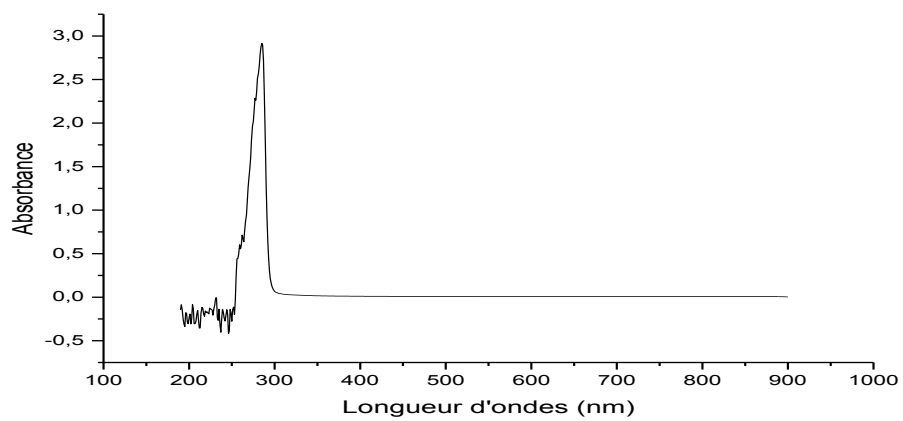


Figure 30: Spectre UV-Visible de l'adénine

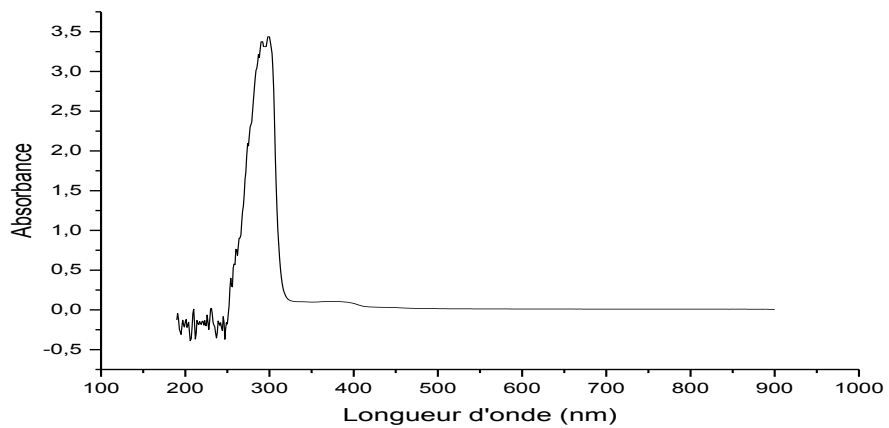


Figure 31: Spectre UV-Visible de la guanine

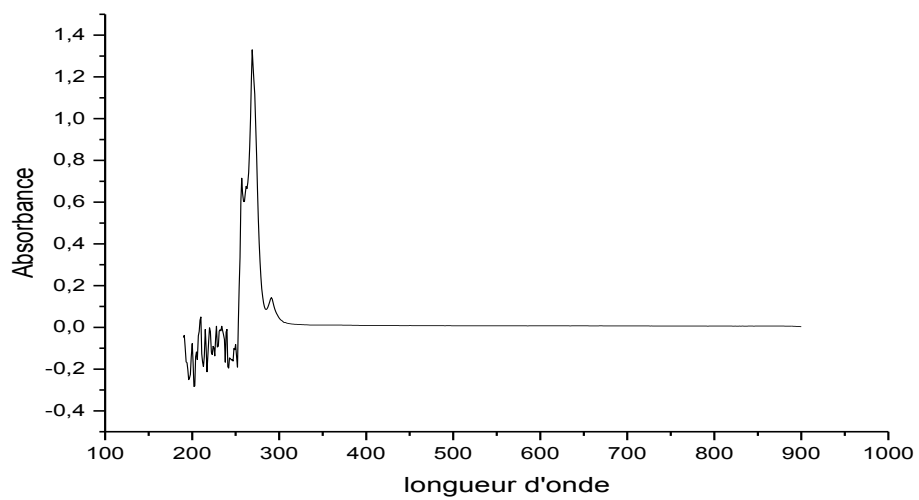


Figure 32: Spectre UV-Visible de la diméthylglyoxime

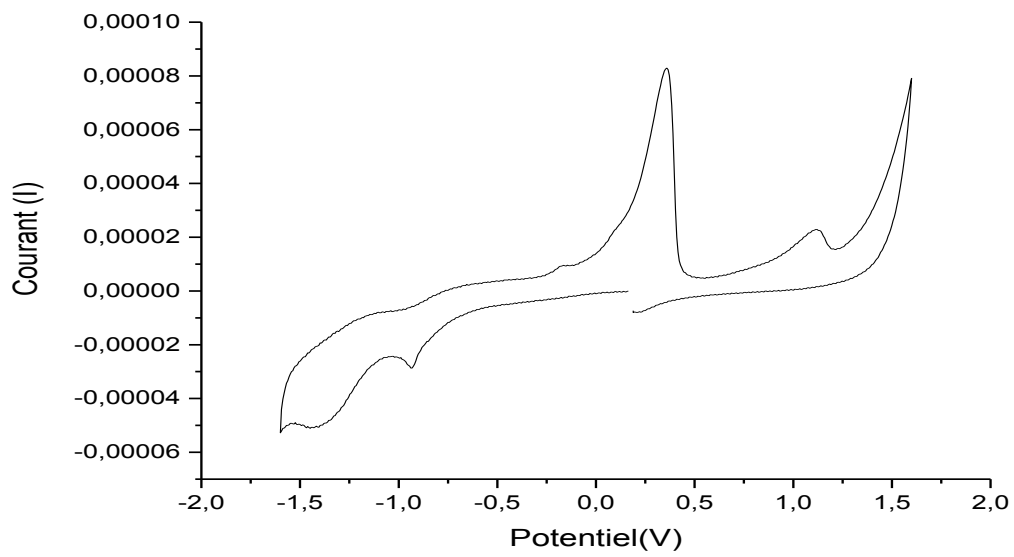


Figure 33: Voltammogramme cyclique de la guanine

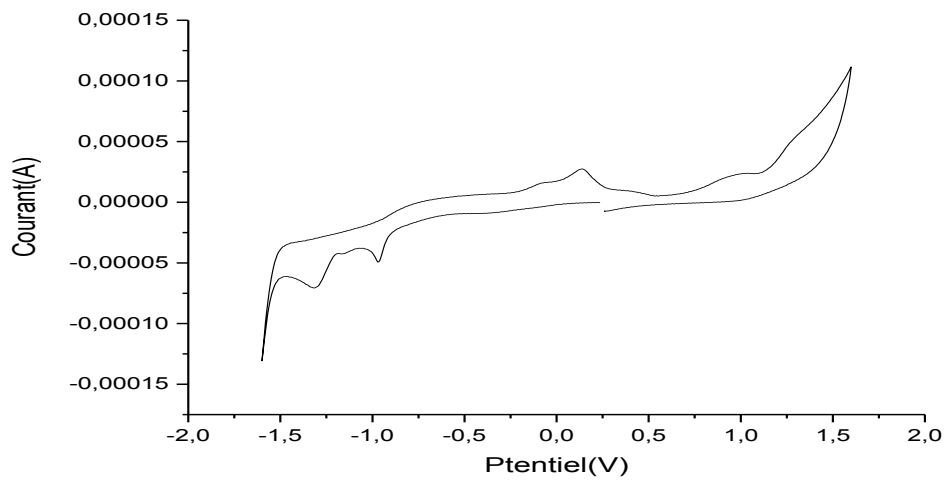


Figure 34: Voltammogramme cyclique de la lysine mono-chloridrique

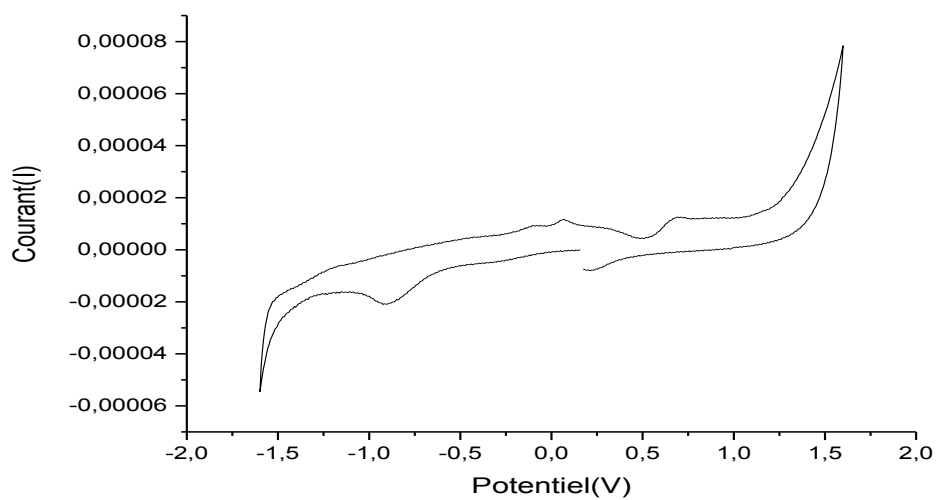


Figure 35: Voltamogramme cyclique de la proline

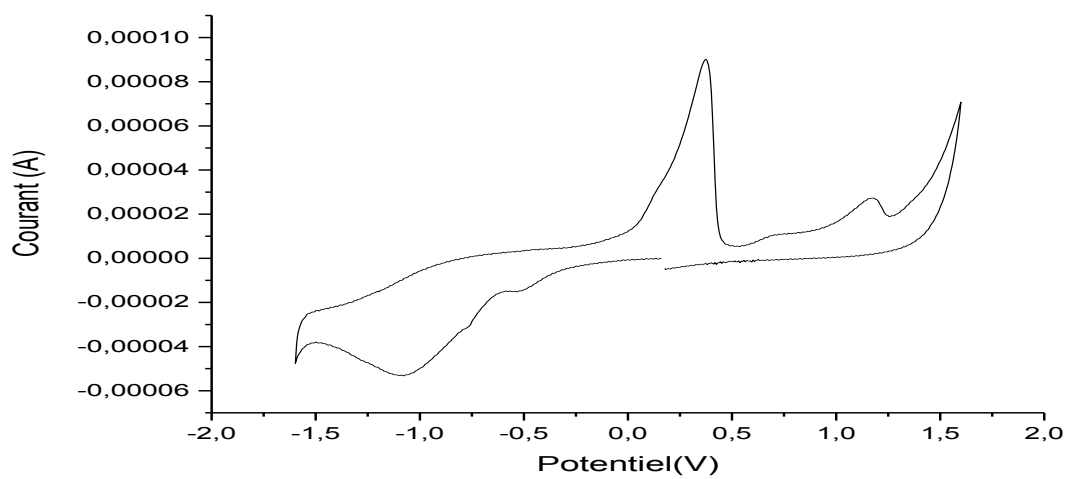


Figure 36: Voltamogramme cyclique de l'adénine

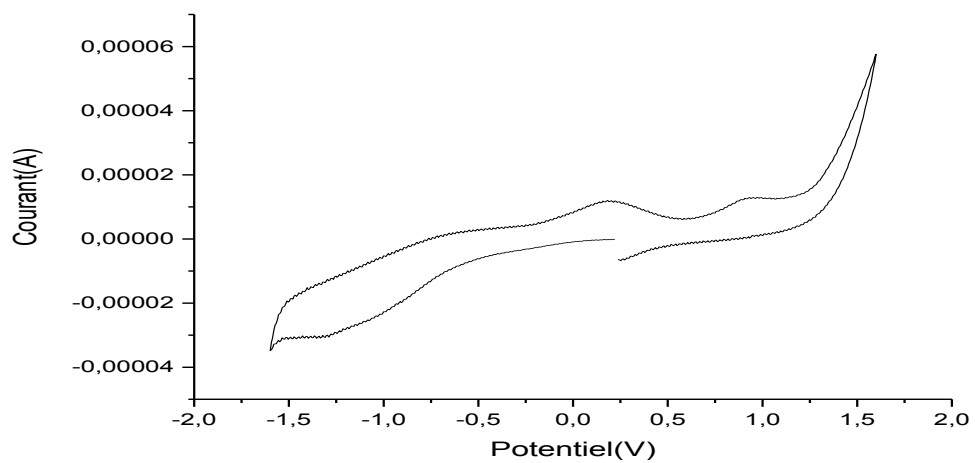


Figure 37: Voltamogramme cyclique de la diméthylglyoxime

Résumé

Des nouveaux complexes mixtes de cuivre(II) et de nickel avec la diméthylglyoxime comme ligand primaire et les acides aminés (lysine-monochloridrique, tryptophane, proline et tyrosine), les bases puriques (adénine et guanine) comme ligands secondaires, ont été préparés et caractérisés par la spectroscopie UV-Vis et IR ainsi que par conductimètre. Cette dernière a révélé que la majorité des complexes sont des non électrolyte. Les complexes préparés sont solides et insolubles dans l'eau, l'éthanol et le méthanol mais solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF).

Des études spectroscopiques ont montré que les complexes synthétisés ont des géométries différentes (plan carré et octaédrique). Une application électrochimique a été réalisée sur ces complexes mixtes afin d'étudier leurs propriétés redox.

L'évaluation du pouvoir antioxydant des complexes a été réalisée en utilisant la méthode de réduction de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Les résultats ont montré que la majorité des complexes ont une bonne activité antioxydante comparée à celle des contrôles positifs (l'acide ascorbique).

Mots clés : complexes mixtes, diméthylglyoxime, acides aminés, bases puriques, analyse spectroscopique, propriétés antioxydantes.

Abstract

New mixed complexes of copper (II) and nickel (II) with dimethylglyoxime as primary ligand and amino acids (lysine-monohydrochloridric, tryptophan, proline and tyrosine), purine bases (adenine and guanine) and as secondary ligands, have been prepared and characterized by UV-Vis and IR spectroscopy as well as by conductimetry. The latter revealed that the majority of the complexes are nonelectrolyte. The complexes prepared are solid and insoluble in water, ethanol and methanol, but soluble in dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF).

Spectroscopic studies have shown that the synthesized complexes have different geometries (square planar and octahedral). An electrochemical application was carried out on these mixed complexes in order to study their redox properties.

The evaluation of the antioxidant power of the complexes was carried out using the 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) reduction method. The results showed that the majority of complexes have good antioxidant activity compared to positive controls (ascorbic acid).

Key words: mixed complexes, dimethylglyoxime, amino acids, purine bases, spectroscopic analysis, antioxidant properties.