



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master
Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

Synthèse de Nouveaux Complexes de Coordination

Présentée par :

Melle. MEKTOUF Souheir
Melle. SOUIDI Khadidja

Soutenu en 2018

Devant le jury composé de :

Président :	Mr. BELARBI Lahcene	(Professeur) C.U.B.B.A.
Examinatrices :	Mme. BERRICHI Amina	(M.C.B) C.U.B.B.A.
	Mme. BABA HAMED Yamina	(M.C.B) C.U.B.B.A.
Encadrante:	Mme KIBOU Zahira	(M.C.A) C.U.B.B.A

.

Dédicace

A mes chers parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie, je vous dédie ce travail pour mon profond amour.

A ma chère grande mère, affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A ma chère tante, ma deuxième maman, tes précieux conseils, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour toi.

A ma sœur et mon frère, Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A tous les membres de ma famille, petits et grands.

A tous mes aimables amis, collègues d'étude, en particulier, Zahra, Beljillali.M, Khadidja, Fatima, Soumia, Fatiha, Oussama, Abousayf, Youcef, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A tous les personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude.

Souheir....

Dédicace

Je dédie ce travail,

À mes chers parents : Grâce à leurs encouragements et leurs grands sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chères grands-parents pour leur soutien et leur amour, que dieu vous garde pour moi.

À mes chères sœurs : Nabila, Nawel et Amina pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

À mes chères frères, Khaled, Fayçal et Merouane pour leur appui et leur encouragement

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux,

À tous mes collègues de promotion de Master chimie Macromoléculaire, et mes amis en particulier : Souheir, Fouzia, Samira, Houria, Mohammed, Ahmed Sidou et Soufien

À toutes personnes qui m'ont encouragé, aidé et m'ont accompagné durant mes études.

Et à tous ce qui ont m'enseigné tout au long de ma vie scolaire.

Merci à tous, d'être toujours là pour moi.

Khadidja.....

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de chimie du Centre Universitaire d'AinTémouchent et au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Nous souhaitons remercier au premier lieu, Madame KIBOU Zahira, Maître de conférence « A » au centre universitaire d'Ain Témouchent, pour ses conseils précieuses avisés et son suivi permanent de notre travail, ses remarques et suggestions sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas lieu, Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et notre considération.

Nos sincères remerciements sont adressés à Monsieur BELARBILahcene, Directeur de l'institut des sciences du Centre universitaire d'Ain Témouchent, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, Veuillez trouver ici l'expression de notre grand respect et nos vifs remerciements.

Nos sincères remerciements à Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour son accueil au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en chimie organique.

Nous tenons à exprimer tous nos remerciements à Madame BERICHI Amina Maître de conférence « B » au centre universitaire d'Ain Témouchent, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Toute notre gratitude revient à Madame BABA HAMED Yamina, Maître de Conférence « B » au centre universitaire d'Ain Témouchent pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Mr BOUSALEM Smain, Professeur au centre universitaire d'Ain Témouchent, pour ses efforts fournis et son aide précieuse. Veuillez trouver ici l'expression de notre profond respect et nos vifs remerciements.

Nous n'oublions pas de remercier tous les enseignants qui ont déployé tant d'effort pour assurer notre formation de master.

Nos remerciements s'adressent également à :

Melle Mokri Fatima Zohra ingénieur de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à l'université de Tlemcen pour les analyses IR. Nous remercions vivement Fatima, Wahiba et Bahria les ingénieurs de laboratoire de chimie au centre universitaire d'Ain Témouchent pour leurs aides et encouragements.

Melle KHANyassmina, Maître de conférence « B » au centre universitaire d'Ain Témouchent, pour sa précieuse aide et ses précieux conseils.

Nous remercions, très sincèrement le Pr. GHALEM Said GHALEM Directeur de Laboratoire des Substances Naturelle et Bioactives (LASNABIO) à l'université de Tlemcen et Mme MeradNouria pour les analyses Ultra-violet.

Nos vifs remerciements vont également à toutes les personnes du laboratoire du centre universitaire d'Ain Temouchent pour leur soutien et sympathie et l'ambiance joyeuse mise au laboratoire.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenus, et qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Abréviations

Introduction générale

I. Introduction.....	1
II. Présentation de sujet.....	2

Chapitre I :Etude bibliographique

I Rappel bibliographique.....	4
I.1. Les 2-aminopyridines.....	4
I.1.1.Introduction.....	4
I.1.2. Intérêt et propriétés biologiques des dérivés des 2-aminopyridines.....	5
I.1.3. Synthèses décrites en littérature des 2-aminopyridines.....	6
I.2. Généralités sur les complexes de coordination.....	9
I.2.1. Classifications des complexes.....	9
I.3.Généralités sur les métaux de transition.....	9
I.3.1. Propriétés des métaux de transition.....	10
I.3.2. Les complexes métalliques décrits en littérature à base de 2-aminopyridines et ses dérivés.....	11
I.4. Le zinc.....	12
I.4.1. Les caractéristiques du Zinc.....	13
I.5. Le fer.....	13
I.5.1. la Complexation des ions fer.....	14
I.6. Les Complexes décrits en littérature à base de Fer et zinc.....	14
I.7. Conclusion	17

Chapitre II :Résultats et discussion

I .Introduction.....	18
----------------------	----

II .Méthodes d'analyses utilisées.....	18
II.1. Spectrophotométrie infrarouge IR.....	18
II.2. Spectroscopie d'absorption l'UV-Visible.....	19
II.3.La chromatographie sur couche mince (CCM).....	19
II.4.La Solubilité.....	20
 II.5.Synthèse et caractérisation des complexes à base des aminopyridines avec le Zinc et leFer.....	21
II.5.1. Propriétés des ligands utilisés pour la préparation des complexes	21
II.5.2. La synthèse des complexes préparés.....	21
a) La synthèse de complexe [Zn(2-ampy)₂Cl₂].	21
a.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)	21
a.2. Analyse par UV-Visible.....	22
b) La synthèse du complexe [Zn(2- C.hex.amino-4-methoPh)₂Cl₂].	23
b.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	23
c)La synthèse du complexe [Zn(2- ampy) (OAc)₂.2H₂O].	24
c.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	25
c.2. Analyse par UV-Visible.....	25
d) La synthèse du complexe [Zn(2-(ben.amino-4-ph)₂ (OAc)₂.2H₂O].	25
d.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	26
d.2. Analyse par UV-Visible.....	26
e)La synthèse de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile.	27
e.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	27

f) La synthèse de complexe [Zn((E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroPh)-6-phenylnicotinonitrile)₂Cl₂]	28
f.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	28
g) La synthèse de base de schiff à partir de 2-aminopyridines	29
g.1 Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	29
h) La synthèse de complexe [Zn((E)-N-benzylipy-2-amine)₂Cl₂]	29
h.1 Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	30
i) La synthèse de complexe [Fe(2-ampy)₂Cl₂]	30
i.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	30
i.2. Analyse par UV-Visible.....	31
j) La synthèse du complexe [Fe(2-(ben.amino-4-ph)₂Cl₂]	31
j.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	31
k) La synthèse de complexe [Fe((E)-N-benzpy-2-amine)₂Cl₂]	32
k.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	32
III .Conclusion	33

Chapitre III : partie expérimentale

I .Partie expérimentale	35
I.1.Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec le ZnCl ₂	35
I.2.Synthèse de complexe à base de 2-(cyclohexylamino)-4-(4-méthoxyphenyl)nicotinonitrile avec le ZnCl ₂	35
I.3. Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec le Zn(OAC) ₂ .2H ₂ O.....	36
I.4. Synthèse de complexe à base de 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile avec le Zn(OAC) ₂ .2H ₂ O.....	37
I.5. Synthèse de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile.....	38

I.6. Synthèse de complexe à partir de base de schiff.....	39
I.7. Synthèse de base de schiff à partir de 2-aminopyridine.....	40
I.8. Synthèse de complexe à base de base de schiff avec $ZnCl_2$	41
I.9. Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec $FeCl_2$	42
I.10. Synthèse de complexe à base de 2-(benzylamino)-4-ph avec $FeCl_2$	43
I.11. Synthèse de complexe à base de la base de schiffa partir de 2-aminopyridineavec $FeCl_2$	44
Conclusion générale	46
Références Bibliographiques	47

Annexe

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

ABREVIATIONS

ABREVIATIONS

Techniques :

Pf :point de fusion Rdt : rendement

UV : uv-visible

t.a :température ambiante

Rf : Rapport frontal

IR : infrarouge

CCM : chromatographie sur couche mince

Chimiques :

Δ : chauffage

ZnCl₂ : Chlorure de zinc

arom : aromatique

AcOEt : acétate d'éthyle

DCM : Dichlorométhane

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Zn(OAc).2H₂O : acétate de zinc dihydraté Ch : A Chaud

FeCl₂ : Chlorure de fer(II) F : A Froid

EtOH: Ethanole S : soluble

IS : Insoluble

PS : Peu soluble

L : ligand

2-ampy : 2-aminopyridine

2- C.hex.amino-4-(4-methoPh): 2-(cyclohexylamino)-4-(4-methoxyphenyl)nicotinonitrile

2-amino-4-(4-nitroph)-6-ph : 2-(amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenyl)nicotinonitrile

(E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroph)-6-ph : (E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile

(E)-2-benzylidenepyridin-2-amine : (E)-N-benzylidenepyridin-2-amine

2-(ben.amino-4-ph) : 2-(benzylamino)-4-phenylnicotinonitrile

Introduction générale

I. Introduction :

La chimie de coordination reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, aussi bien dans le cadre de la recherche fondamentale que dans la recherche appliquée. Dans les deux cas, un intérêt particulier est porté à la compréhension et au contrôle de l'interaction entre le ligand et le centre métallique. Cette interaction dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont les propriétés électroniques et stériques du ligand. C'est en modulant ses propriétés, en fonction du centre métallique étudié, que les chimistes peuvent espérer contrôler les architectures résultantes de ses composés à l'état solide, et/ou leur comportement en solution, mais aussi et surtout leur réactivité.

L'assemblage des molécules hétérocycliques par la chimie de coordination a connu un essor considérable grâce à l'intérêt que présentent les composés hétérocycliques ces dernières années. Elles permettent de faire de nouveaux complexes avec les propriétés désirées, l'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou de synthèse, de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder notamment aux composés hétérocycliques azotés^[1]. Il nous a semblé intéressant de synthétiser de nouveaux complexes avec des métaux de transition contenant des ligands hétérocycliques à savoir les 2-aminopyridines.

Les motifs hétérocycliques 2-aminopyridines constituent l'un des thèmes de recherche les plus étudiés de la synthèse hétérocyclique à cause leurs utilisations importantes dans la chimie médicinale, ils ont une grande aptitude de donner des complexes avec les métaux de transition. Elles sont aussi très actives biologiquement et de nombreuses études montrent que la complexation peut influencer leurs activité biologique.

II. Présentation de sujet :

Depuis quelques années, l'équipe des hétérocycles bioactives de LCSCO a développé un axe de recherche consacré principalement à la synthèse de nouveaux produits à base de 2-aminopyridines, et au comportement de certains de ces composés vis-à-vis de nouvelles réactions, dans le but d'obtenir de nouvelles molécules potentiellement actives sur le plan thérapeutique et biologique.

De notre côté, et afin de valoriser ces 2-aminopyridines préparés précédemment, nous allons préparer de nouveaux complexes de coordination, en utilisant les 2-aminopyridines synthétisées comme des ligands principaux dans ces complexes de coordination avec des

métaux de transition qui constituent le cœur de ces complexes, tel que le fer et le zinc dans le but d'obtenir de nouveaux complexes d'importance biologiques (**Figure 01**).

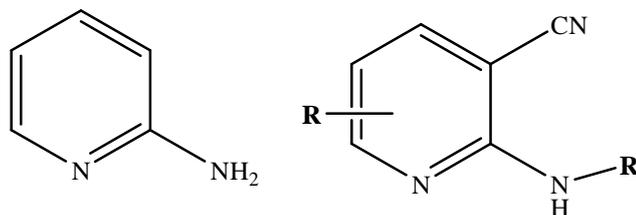


Figure 01 : Structure des ligands 2-aminopyridines

Ce manuscrit s'articulera autour de trois chapitres et s'ouvrira sur une introduction générale avec une présentation de sujet.

Dans un **premier chapitre**, nous présenterons un aperçu bibliographique sur la synthèse des 2-aminopyridine, avec leurs activités biologiques correspondantes.

Au cours du **deuxième chapitre**, nous discuterons la synthèse des complexes à base de 2-aminopyridine coordonnés avec le Zinc et le Fer.

Enfin nous terminerons ce manuscrit par un **troisième chapitre**, qui comporte la partie expérimentale pour tous produits préparés au cours de ce travail avec des analyses spectroscopiques ainsi qu'une conclusion générale résumera l'ensemble du travail fourni.

Chapitre 1 :
Etude Bibliographique

I. Rappels bibliographiques :

Les hétérocycles forment une classe de composés organiques comportant un cycle constitué d'atomes d'au moins deux éléments différents. Il s'agit généralement de carbone et d'un hétéroatome tel l'Oxygène, l'Azote, le Phosphore ou le Soufre^[2].

Les hétérocycles azotés sont d'une importance considérable dans le domaine pharmaceutique. En effet, ces composés se retrouvent dans de nombreuses structures bioactives brevetées dans les dernières années^[3]. Ces derniers ont une large gamme d'applications dans le secteur pharmaceutique, en agrochimie, ainsi que dans de nombreux autres domaines. Dans ce contexte, les synthèses de composés hétérocycliques sont devenues l'une des plus grandes branches de chimie organique moderne.

A cet égard nous citerons les 2-aminopyridines, structures extrêmement répandues dans de nombreux produits pharmaceutiques.

I.1 Les 2-aminopyridines :

I.1.1 Introduction :

Les 2-aminopyridines sont des hétérocycles aromatiques appartenant à la famille des amidines hétérocycliques, ces dernières rentrent dans de beaucoup produits qui sont largement appliqués dans l'industrie pharmaceutique, et qui ont un grand intérêt pharmacologique, ces dernières peuvent servir de point de départ pour la synthèse d'autres composés hétérocycliques qui présentent des propriétés pharmacologiques intéressantes.

De plus, elles ont été utilisées comme des ligands dans la chimie de coordination qui peuvent réagir avec les métaux de transition pour former des complexes de coordination stables (**Figure 01**).

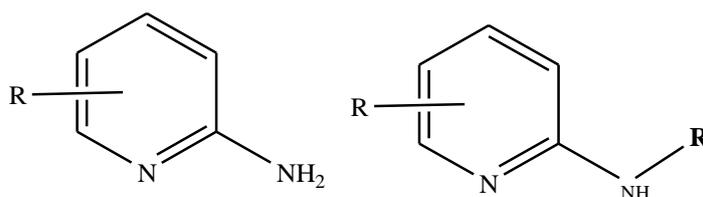


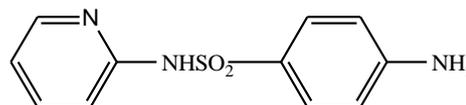
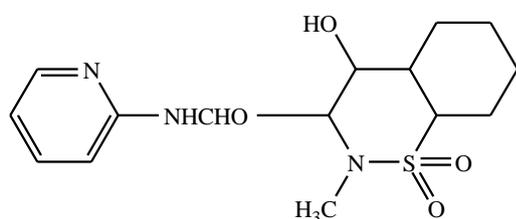
Figure 01 : la Structure de 2-aminopyridine

1.1.2 Intérêt et propriétés biologiques des dérivés des 2-aminopyridines :

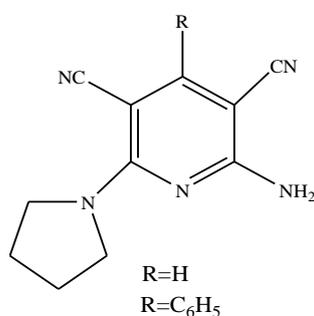
Les 2-aminopyridines possèdent des propriétés thérapeutiques très variées. Ce motif hétérocyclique constitue la structure de base dans de nombreux composés synthétiques biologiquement actifs.

Les 2-aminopyridines sont utilisées comme intermédiaires dans la préparation de plusieurs produits pharmaceutiques, ils possèdent une activité anti-inflammatoire^[4] et anti-cancéreuse^[4].

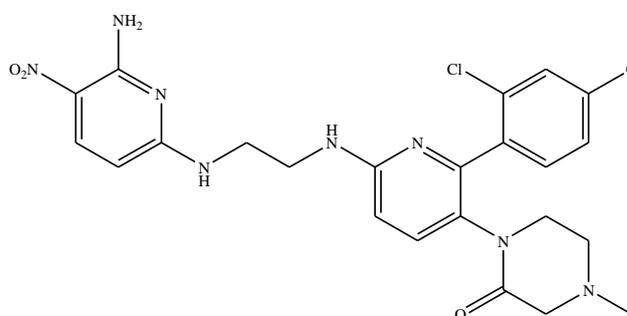
Notamment ils possèdent d'autres potentialités biologiques et pharmacologiques, on peut citer leurs activités potentielles comme activité anti-Alzheimer^[5] et anti-diabète^[5] anti-tumoral^[5], antimicrobienne^[5] (**figure 02**).



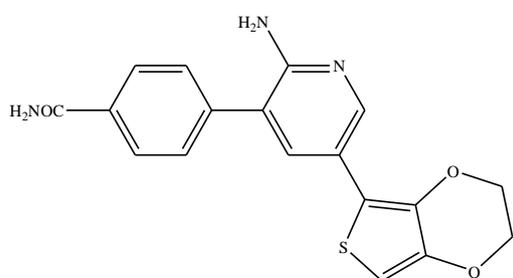
Activité anti-cancéreuse^[4] Activité anti-inflammatoire^[4]



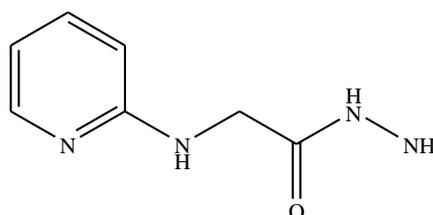
Activité anti-Alzheimer^[5]



Activité anti-diabète^[5]



Activité anti-tumoral^[5]



Activité anti-microbienne^[5]

Figure 02 : Quelques activités biologiques et thérapeutiques des dérivés des 2-aminopyridines.

1.1.3 Synthèses décrites en littérature des 2-aminopyridines:

Différentes synthèses des 2-aminopyridines ont été rapportées par la littérature, nous décrivons dans la partie suivante quelques synthèses pour obtenir les 2-aminopyridines et ses dérivés.

En **2018**, Fei Ye et coll, ont réalisé une synthèse de 2-aminopyridine à partir d'un cyanamide et 1,6-diynes en utilisant le ruthénium comme catalyseur ^[6](Schéma 01).

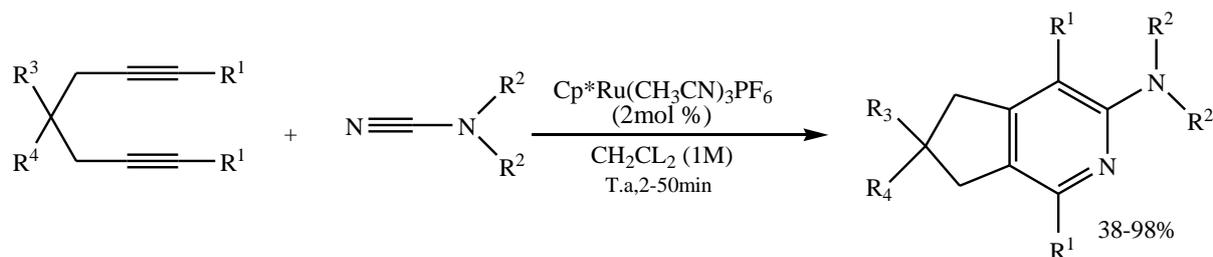


Schéma 01 : Synthèse de Fei Ye et coll

En **2017**, Fan Yang et coll. ont synthétisé les 2-aminopyridines à partir des dérivés d'oxadiazoles et des alcynes en présence de Rhodium dans le TFE à 110 C° pendant 18h ^[7](Schéma 02).

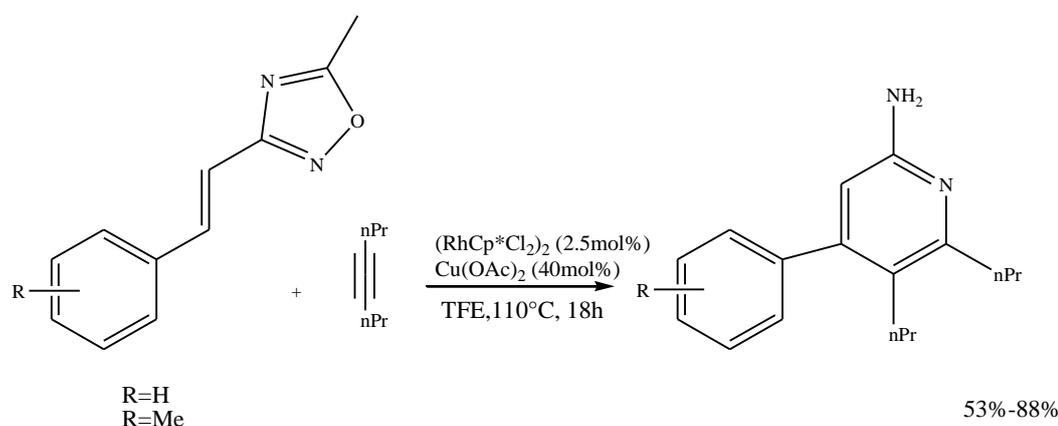


Schéma 02 : Synthèse de Fan Yang et coll.

En **2016**, Dinne Naresh Kumar Reddy et coll., ont réalisé la synthèse des 2-aminopyridines par une réaction «one pot» de l'acétophénone, benzaldéhyde, o-toluidine et le malononitrile dans PEG-400 en utilisant FeF₃ comme catalyseur, à 60 °C pendant 3h ^[8](Schéma 03).

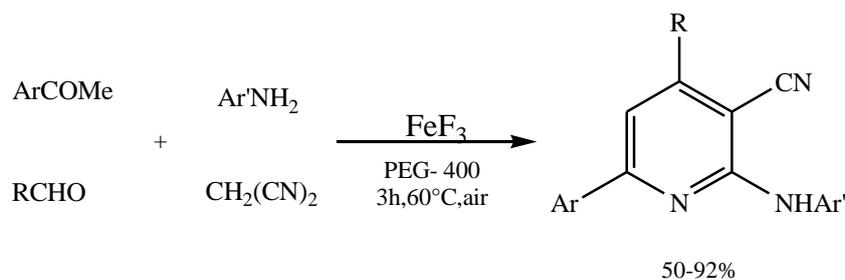


Schéma 03 : Synthèse de Dinne Naresh Kumar Reddy et coll.

En **2016**, KIBOU et coll., ont préparé une nouvelle série de chroménopyridines par addition nucléophile d'amines primaires sur la 3-cyano-4-énaminocoumarine^[9] (**Schéma 04**).

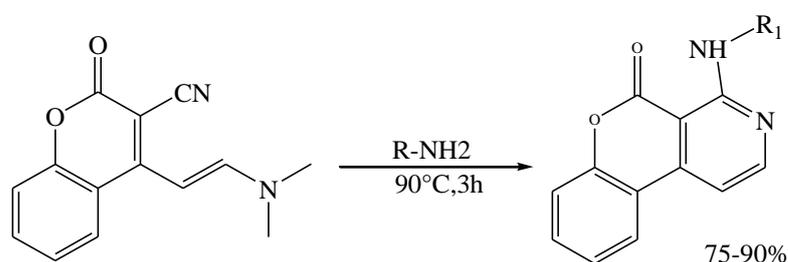


Schéma 04 : Synthèse de KIBOU et coll.

En **2015**, BELHADJ et coll., ont développé une nouvelle stratégie de synthèse des 2-aminopyridines en une seule étape à partir des 2-méthylène malononitriles et les différents dérivés de l'acétophénone en quantités stœchiométriques.^[10] (**Schéma 05**).

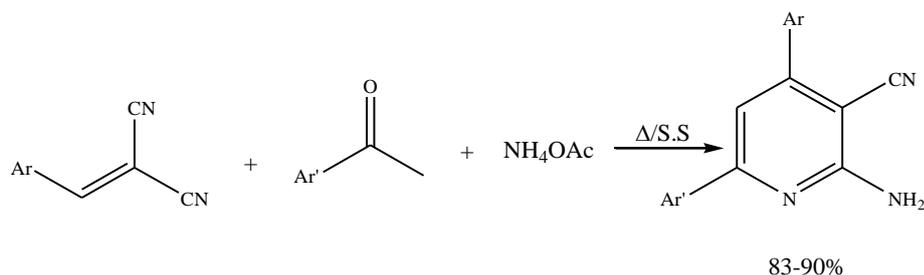


Schéma 05 : Synthèse de BELHADJ et coll.

En **2013**, CHEIKH et coll., ont développé une nouvelle voie de synthèse, pour la synthèse des motifs 2-aminopyridines à partir des énaminolactones. Cette voie mène à un excellent rendement^[11] (**Schéma 06**).

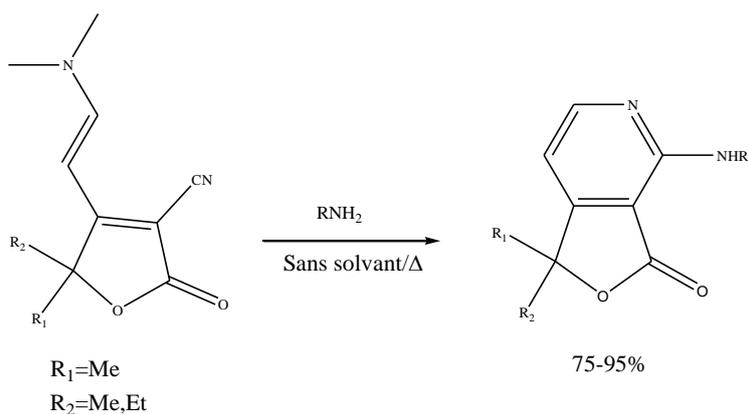


Schéma 06 : Synthèse de CHEIKH et coll.

Dans la même année, une autre synthèse a été développée par la même équipe, en faisant réagir les énamionitriles avec des amines primaires. Les produits désirés sont obtenus avec des bons rendements ^[12] (Schéma 07).

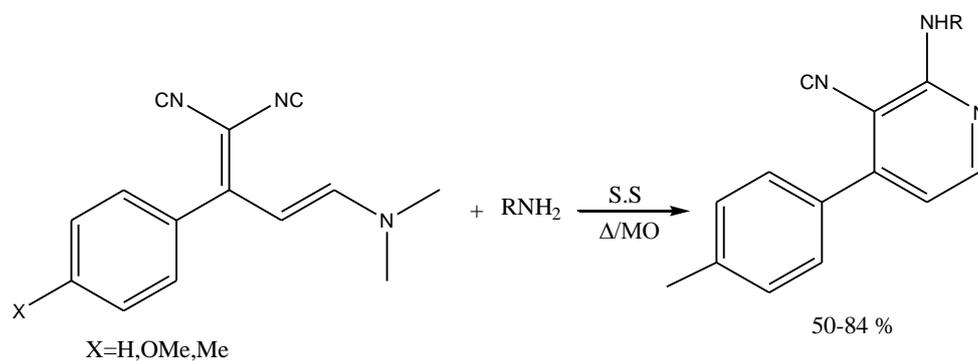


Schéma 07 : synthèse de KIBOU et coll.

En 2010, Allyn T. Iondregan et coll., ont synthétisé des 2-aminopyridines à partir de 2-halopyridines avec une amine en présence de sel de phosphonium ^[13] (Schéma 08).

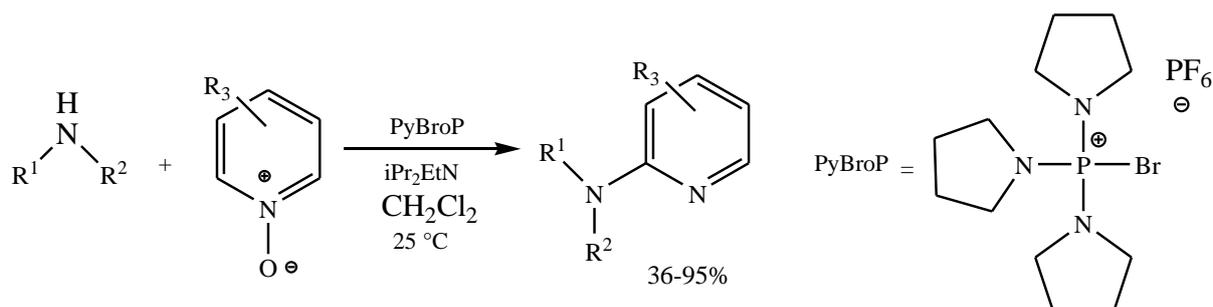


Schéma 08 : Synthèse de Allyn T .londregan et coll.

En 2008, BhaskarPoola et coll., ont développé une synthèse de 2-aminopyridine en utilisant le sel de dihydrothiazolopyridinium^[14] (Schéma 09).

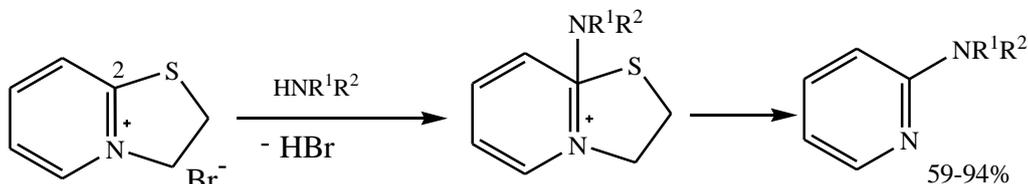


Schéma 09 : Synthèse de BhaskarPoola et coll.

1.2 Généralités sur les complexes de coordination :

Un complexe de coordination est constitué d'un atome ou d'un ion central métallique entouré par un ensemble d'ions ou de molécules (en général 2 à 9). Ceux-ci, qui possèdent un doublet électronique libre et qui sont appelés ligands, sont capable de se lier à l'atome ou à l'ion central par une liaison de coordination^[15].

Cette notion a été introduite pour la première fois par le père de la chimie de coordination Alfred Werner à la fin du XIX siècle (lauréat du Prix Nobel de chimie en 1913)^[16].

Les complexes des métaux de transition sont souvent nommés composés de coordination pour insister sur le fait que la liaison entre le ligand et le métal est une liaison de coordination.^[17]

1.2.1 Classifications des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires).

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).^[18]

1.3 Généralités sur les métaux de transition :

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à

posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre.

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.^[19]

La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat.

Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé. Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique « d » particulièrement remplies. Parmi ces métaux de transition, nous avons choisi le zinc et le fer.

1.3.1 Propriétés des métaux de transition :

Les éléments de transition sont des métaux : leur dureté, température de fusion et d'ébullition sont élevés .Ces propriétés suggèrent l'existence de force intense entre les atomes dans le réseau métallique .Elles sont beaucoup plus importantes que celles qui s'exercent entre les atomes des éléments des blocs s ou p^[20].

Le tableau ci-dessus représente les propriétés physiques de la première série des éléments de transition^[20](**Tableau 01**).

Elements	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Densité	3,2	4,5	6,0	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
T°f(°K)	1673	1950	2190	2176	1517	1812	1768	1728	1356	693
T° éb(°K)	2750	3550	3650	2915	2314	3160	3150	3110	2855	1181

Tableau 01: Les propriétés de la première série des éléments de transition.

I.3.2 Les complexes métalliques décrits en littérature à base de 2-aminopyridines et ses dérivés :

En **2014**, Al-Jibori Subhi a préparé un nouveau type de complexe à base des 2-aminopyridines dans le MeOH ^[21] (**Schéma 10**).

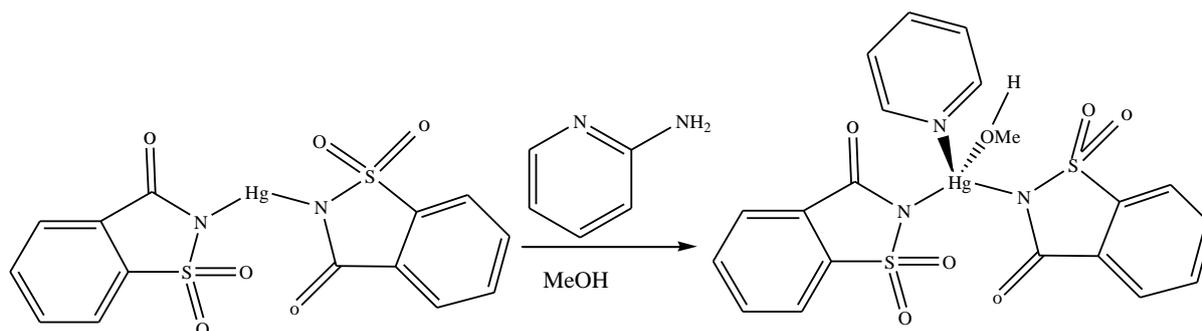


Schéma 10 : Synthèse de complexe par Al-JIBORI

En **2013**, la même équipe précédente ont rapporté la synthèse et la caractérisation d'un complexe et son activité en tant qu'agent anticancéreux, en utilisant le palladium comme métal de complexation, à partir de $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(2\text{-ampy})_2]$ (**a**) avec le thiosaccharin (**b**) dans EtOH ^[22] .(**Schéma 11**)

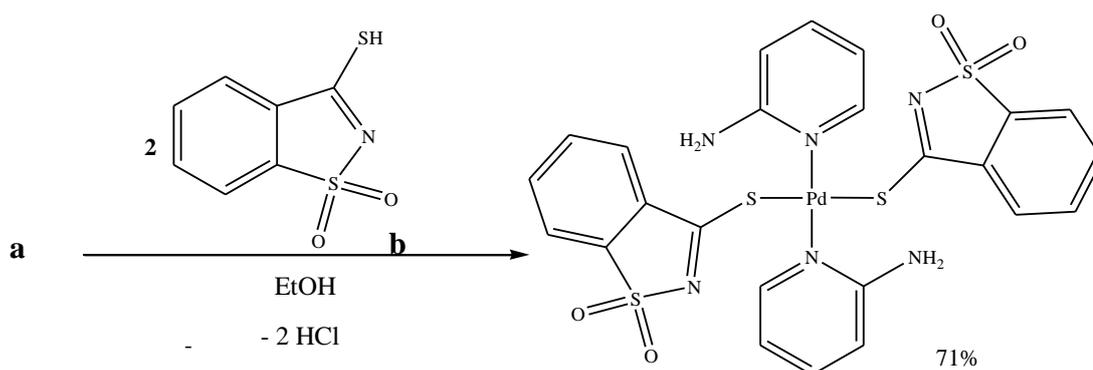


Schéma 11 : Synthèse de complexe par Al-JIBORI

En **2007**, Deborah A. Clarke et coll ont synthétisé un complexe à partir d'un dérivé des 2-aminopyridines avec chlorure de palladium dans DCM, à une température ambiante pendant 1h, avec un excellent rendement de 97% ^[23] .(**Schéma 12**)

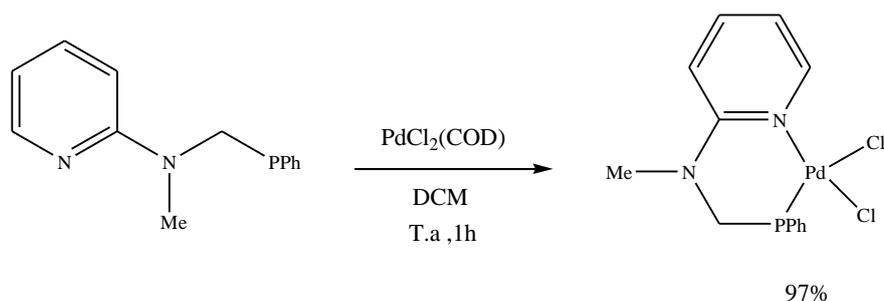


Schéma 12 : Synthèse de Deborah A. Clarke et coll.

En **2012**, des nouveaux complexes ont été préparés à base de 2-aminopyridine, pour leurs activités antibactériennes, par GLADIOLA et coll en utilisant le cuivre comme métal de complexation^[24] (**Schéma 13**).

Le ligand de ce complexe est préparé par la réaction entre le 2- hydroxybenzaldéhyde et le 2- aminopyridine avec un bon rendement de 85 %.

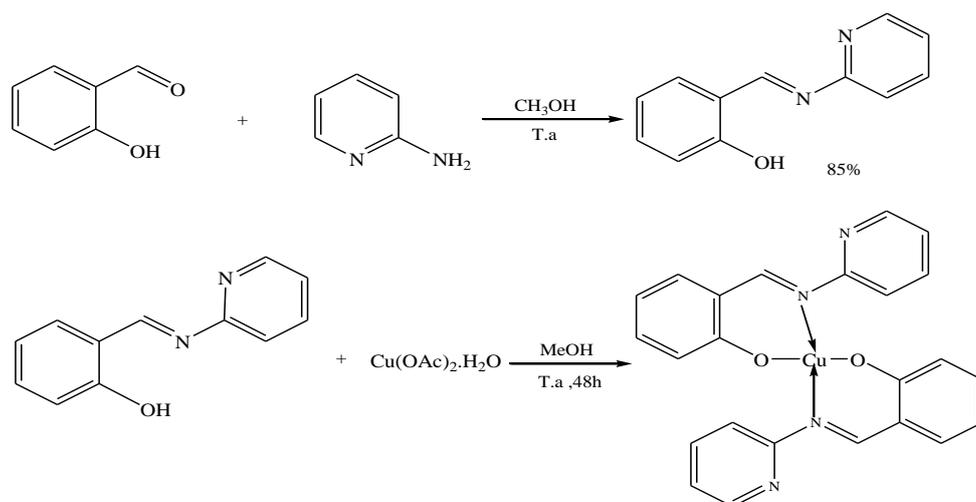


Schéma 13: Synthèse de complexe par GLADIOLA et coll.

1.4 Le zinc :

- **Généralité :**

Le zinc représente le 24^{ème} élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. C'était d'abord découvert comme un métal pur en 1746 par le chimiste allemand Andreas

Sigismund Marggraf en chauffant un mélange de calamine et de carbone navire sans cuivre, ce processus est devenu commercialement pratique par 1752^[25].

C'est un élément de transition de numéro atomique $Z = 30$, il appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments.

Sa configuration électronique de l'état fondamental est : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$.

Le zinc présente cinq isotopes stables :

^{64}Zn (48,9 %), ^{66}Zn (27,8 %), ^{67}Zn (4,1 %), ^{68}Zn (18,6 %) et ^{70}Zn (0,5 %) ; la masse atomique moyenne ressort à 65,38g /mol.^[26]

1.4.1 Les caractéristiques du Zinc :

Le zinc métallique cristallise dans le système hexagonal compact, sa masse volumique est de 7130 Kg/m³, les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal: fusion à 419,5°C (692,7K) et ébullition à 907°C (1180K).

Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au-dessus de 200°C ainsi qu'au-dessous de 5°C.^[26]

1.5 Le fer :

- *Généralité :*

Le fer est le plus important de tous les métaux et il est le quatrième par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, c'est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Les électrons sont distribués selon : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$.

C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages.

Le fer pur est un métal mou (d'avantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur^[27]. Le fer possède 28 isotopes connus, de nombre de masse variant de 45 à 72, ainsi que six isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, quatre sont stables, ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe et ^{58}Fe , ^{56}Fe .

1.5.1 la Complexation des ions de fer :

De nombreux complexes du fer en solution aqueuse se forment facilement, par simple addition du ligand (au bon pH). Parmi les complexes les plus courants se trouvent ceux impliquant les ligands :

- Ion cyanure CN.
- Ion fluorure F.
- Ions thiocyanate SCN- .

1.6 Les Complexes décrits en littérature à base de Fer et zinc :

Différentes études ont montré que l'interaction des ions métalliques avec des composés organiques bioactifs augmente l'activité biologique des ligands. De nombreux facteurs déterminent la relation entre la structure et l'activité des composés. Parmi ces facteurs : on a l'état d'oxydation des métaux, le type et nombre de donneurs, ainsi que leur position relative au sein des ligands^[28]. Pour cela nous allons décrire dans cette partie les synthèses trouvées à bases de ces métaux.

Les complexes métalliques de zinc possèdent une large gamme de potentialités en médecine thérapeutique. Au cours des dernières années, plusieurs complexes à base de Zinc ont été découverts pour traiter la maladie du diabète chez les animaux.^[29]

En **2016**, des nouveaux complexes ont été développés par l'équipe de Hijazi Abu Ali. Le ligand de coordination préparé est à base de 2-aminopyridine avec 1-bromoundécane pour obtenir N-undecylpyridin-2-amine. Ce dernier a été complexé avec le $ZnCl_2$ en THF pendant 3 jours^[28] (**Schéma 14**).

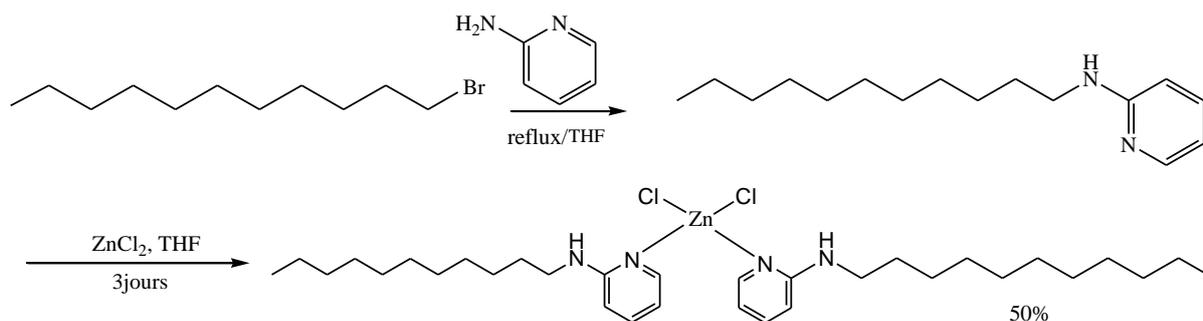


Schéma 14 : Synthèse de Hijazi Abu Ali et coll.

En **2015**, des complexes ont été synthétisés par l'équipe précédente, en faisant réagir le complexe $[Zn_2(nap)_4]$ avec le 2-aminopyridine dans acétone à une température ambiante pendant 2h. le produit obtenue est avec un excellent rendement de 80%.^[30] (**Schéma 15**).

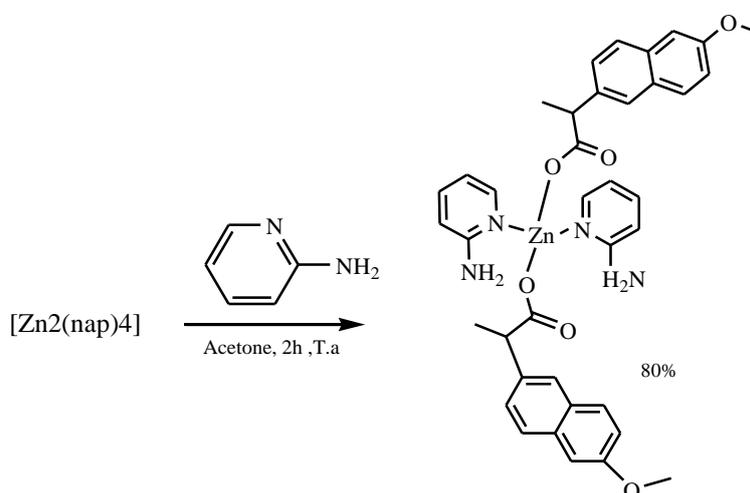


Schéma 15 : Synthèse de Hijazi Abu Ali et coll.

En **2014**, Christian Holzacher et coll ont réalisé une nouvelle synthèse des complexes à base de ligands N-diisopropylephosphino-2-aminopyridine en utilisant le fer comme métal de complexation. Ils ont réalisé cette synthèse à température ambiante pendant 12h^[31](**Schéma 16**).

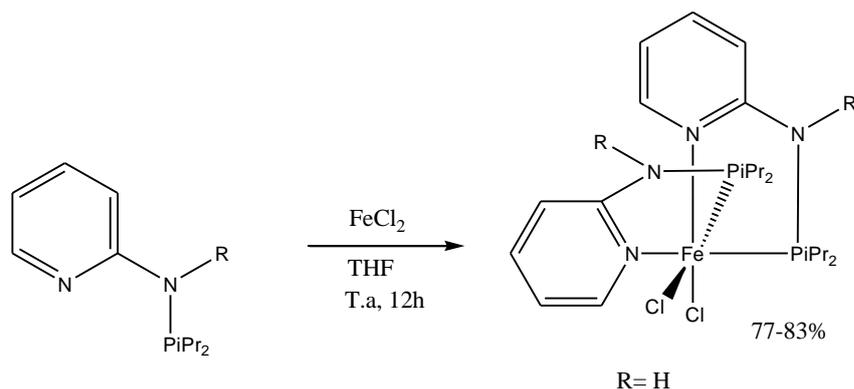


Schéma 16 : Synthèse de Christian Holzacher et coll.

En **2008**, une synthèse des complexes à base de zinc a été préparé par Luo Mei et Tang Hai Ming à partir de 2-aminopyridine comme un ligand et l'acétate de zinc comme un sel précurseur. Le mélange est porté à reflux pendant 14h. Les cristaux blancs ont été obtenus par filtration avec un rendement de 46 %^[32]. (**Schéma 17**).

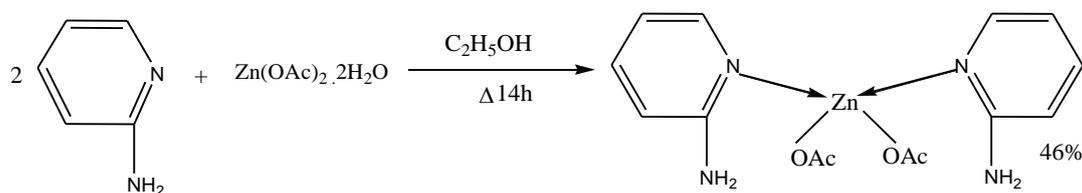


Schéma 17: Synthèse de Luo Mei et Tang Hai Ming.

En **2003**, l'équipe de Vernon C. Gibson, ont réalisé une synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine en présence de fer en THF à 60 °C pendant 16h avec un excellent rendement de 80-90%^[33]. (**Schéma 18**).

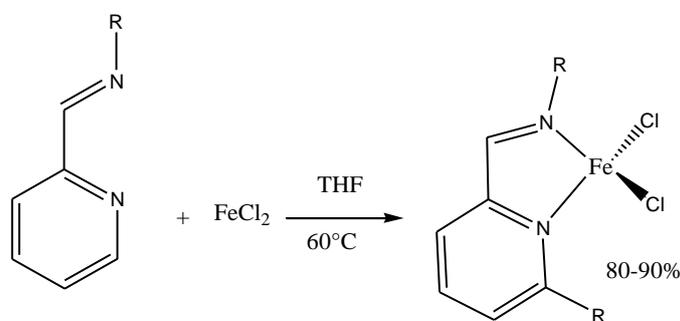


Schéma 18 : Synthèse de Vernon C. Gibson et coll.

1.7 Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons pu donner un aperçu global sur les 2-aminopyridines, leurs intérêts et activités biologiques, ainsi que les différentes synthèses et stratégies pour obtenir ce dernier. D'autre part, cette étude donne des travaux intéressants décrits en littérature de complexes métalliques à base des 2-aminopyridines et ses dérivés avec les différents métaux de transition notamment le zinc et le fer.

Chapitre 2:

Résultats et Discussion

I. Introduction :

Depuis longtemps, les complexes à base des métaux de transition constituent un axe de recherche important dans plusieurs laboratoires de recherches dans le monde, en utilisant des hétérocycles azotés comme ligands principaux.

Dans cette optique, l'équipe des hétérocycles Bioactifs de Laboratoire de Catalyse et Synthèse en chimie organique, s'intéresse à la synthèse des hétérocycles azotés, et afin de valoriser quelques hétérocycles synthétisés par cette équipe, nous avons pour objectif d'utiliser ces composés comme des ligands de coordination pour préparer de nouveaux complexes métalliques.

II. Méthodes d'analyses utilisées :

Dans le but de confirmer l'obtention des complexes préparés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, on a appliqué la méthode spectrophotométrique UV-vis et la spectroscopie IR pour la mise en évidence des propriétés spectrales de différents complexes.

II.1. Spectrophotométrie infrarouge IR :

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge : $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \text{ mm}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \text{ mm}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

II.2 Spectroscopie d'absorption l'UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance.

Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption.

○ **Domaine spectral :**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties:

-Le visible: 800 nm - 400 nm

- l'UV-proche: 400 nm -200 nm.

-l'UV-lointain : 200 nm -10 nm.

II.3 La chromatographie sur couche mince (CCM) :

○ **Principe :**

La chromatographie est une méthode physique de séparation de mélanges en leurs constituants; elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile.

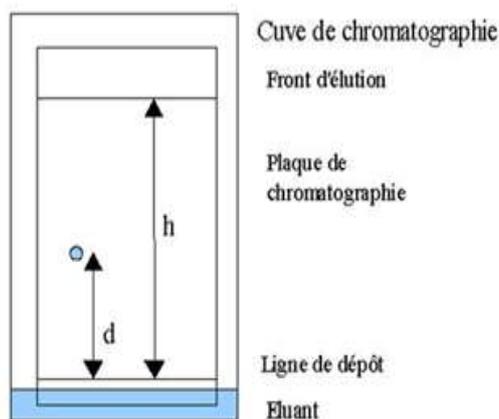
La chromatographie sur couche mince, ou sur plaque (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants. On dépose sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer et on met cette phase au contact de la phase mobile. La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale(R_f) : d substance / h solvant.

Où :

d substance : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache) .

h solvant : Distance parcourue par le front du solvant.



II. 4.La Solubilité :

Après la purification des produits synthétisés on a effectué des tests qualitatifs de solubilité dans les solvants disponibles, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Solvants	DCM		Hexane		Acétate d'éthyle		DMSO		EtOH	
	F	CH	F	CH	F	CH	F	CH	F	CH
1	IS	S	IS	IS	IS	P.S	P.S	S	PS	S
2	S	S	IS	IS	S	S	IS	S	IS	IS
3	IS	P.S	IS	IS	IS	IS	IS	S	IS	IS
4	IS	S	IS	IS	IS	S	IS	S	IS	IS
6	S	S	IS	IS	P.S	S	P.S	S	IS	IS
8	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
9	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
10	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
11	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS

Tableau 1 : Solubilité des complexes synthétisés.

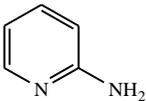
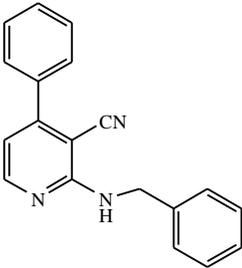
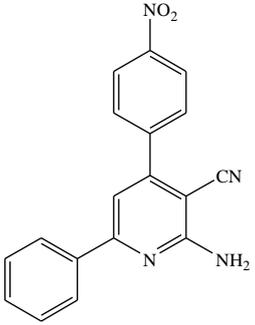
La plupart des complexes synthétisés sont caractérisés par une insolubilité dans la majorité des solvants organiques. Ceci suggère que les liaisons existant entre le métal et le ligand sont fortes.

II.5. Synthèse et caractérisation des complexes à base des aminopyridines avec le Zinc et le Fer :

La coordination des ligands des aminopyridines avec les métaux de transition font l'objet d'un intérêt particulier dû à leurs innombrables propriétés pharmaceutiques et thérapeutiques en chimie médicinale.

De notre côté, nous avons synthétisé de nouveaux complexes à base des aminopyridines en utilisant le Zn(II) et le Fe (II) comme des métaux de complexation.

II.5.1. Propriétés des ligands utilisés pour la préparation des complexes :

Les aminopyridines	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point de fusion (°C)
	94,11	60
	285,34	124
	316,31	164

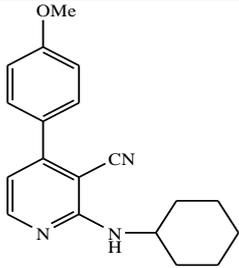
	307,39	196
---	--------	-----

Tableau 2 : Propriétés des ligands utilisés pour la préparation des complexes.

II. 5.2. La synthèse des complexes préparés :

D'une manière générale, les complexes préparés sont synthétisés par l'addition des sels précurseurs $ZnCl_2$ / $FeCl_2$ goutte à goutte sur les ligands, dans un rapport stœchiométrique Ligand/sel précurseur de (2:1), sous une agitation magnétique à $60^\circ C$ dans DCM environ 2h.

a) La synthèse du complexe 1 :

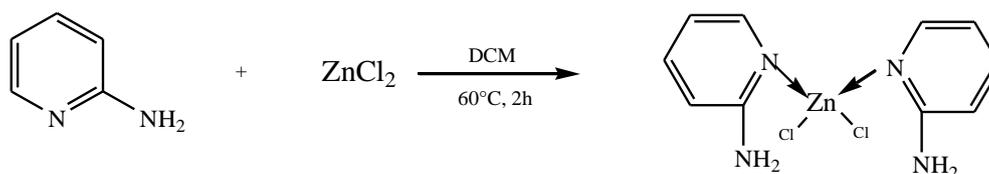


Schéma1: Synthèse du complexe $[Zn(2-ampy)_2Cl_2]$.

a.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe $[Zn(2-ampy)_2Cl_2]$ représente une bande moyenne à 3443 cm^{-1} correspondante au NH_2 , une bande à 1563 cm^{-1} qui est assigné la $C=C$ aromatique. Enfin une absorption à 647 cm^{-1} correspondante au $(Zn-N)$.

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
NH ₂	3443	moyenne
C=C	1563	forte
Zn-N	647	moyen

Tableau3: bandes de vibration caractéristiques du complexe 1.

a.2.Analyse par UV-Visible :

La bande du ligand du complexe se situe à 288nm, une autre bande de transition d-d apparaît au environ de 354 nm, ceci est spécifique au complexe de Zn(II).

b) La synthèse du complexe 2 :

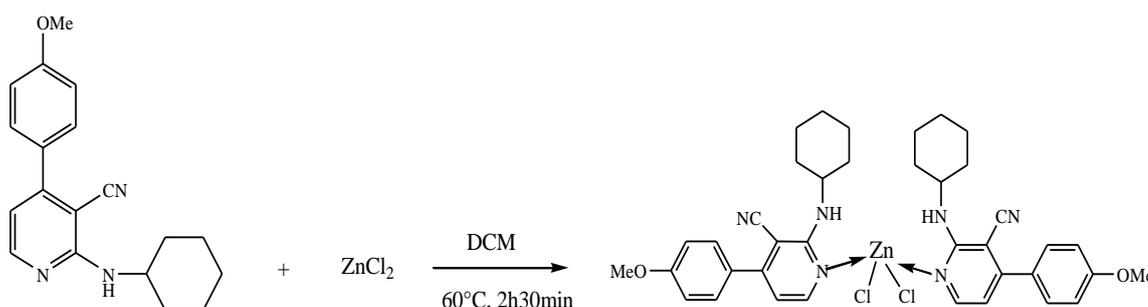


Schéma2: Synthèse du complexe [Zn(2- C.hex.amino-4-(4-methoPh)₂Cl₂].

b.1.Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe [Zn(2-C.hex.amino-4-methoPh)₂Cl₂] représente une bande moyenne a de 2935 cm⁻¹ correspondante au (C-H)aromatique. Une bande d'absorption à 3351cm⁻¹ correspondante au groupement (NH), une autre bande est attribuée à 1550 cm⁻¹ qui est assigné la (C=C) aromatique, une autre bande d'absorption est attribuée au 2210 cm⁻¹ correspondante au (CN). Enfin une absorption a 640cm⁻¹ qui correspond au (Zn-N).

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
(C-H)arom	2935	moyenne
NH	3351	moyenne
C=C	1550	forte
CN	2210	forte
Zn-N	640	faible

Tableau4: Bandes de vibration caractéristiques du complexe 2.

En comparant le spectre infrarouge celui du ligand, la bande d'absorption à 3351cm^{-1} correspondante au groupement NH, n'a pas changé dans le spectre du complexe. Ceci prouve que le groupement NH n'est pas lié au métal.

c) La synthèse du complexe 3 :

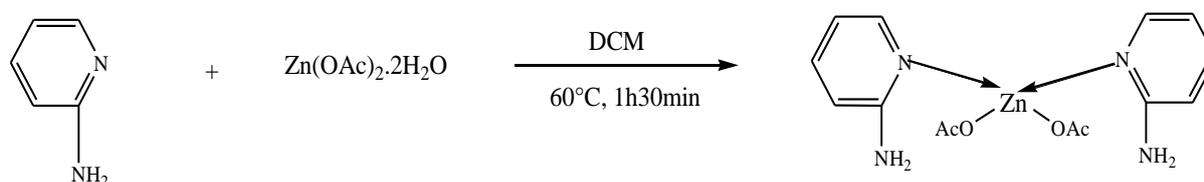


Schéma3: Synthèse du complexe $[\text{Zn}(2\text{-ampy})(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

c.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}(2\text{-ampy})(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ représente une bande faible est attribuée au 3341cm^{-1} correspondante au (N-H) et une autre bande d'absorption à 1560cm^{-1} correspondante au (C=C)aromatique. Enfin une absorption à 650cm^{-1} qui correspond à la liaison zinc-azote (Zn-N).

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
N-H	3341	faible
(C=C)arom	1560	moyenne
Zn-N	650	moyenne

Tableau 5: bandes de vibration caractéristiques du complexe 3.

c.2. Analyse par UV-Visible :

La bande de ligand se situe à 288nm. d'autre part une apparition d'une bande de transition d-d à 310 nm qui correspond au complexe de Zn(II).

d) La synthèse du complexe 4 :

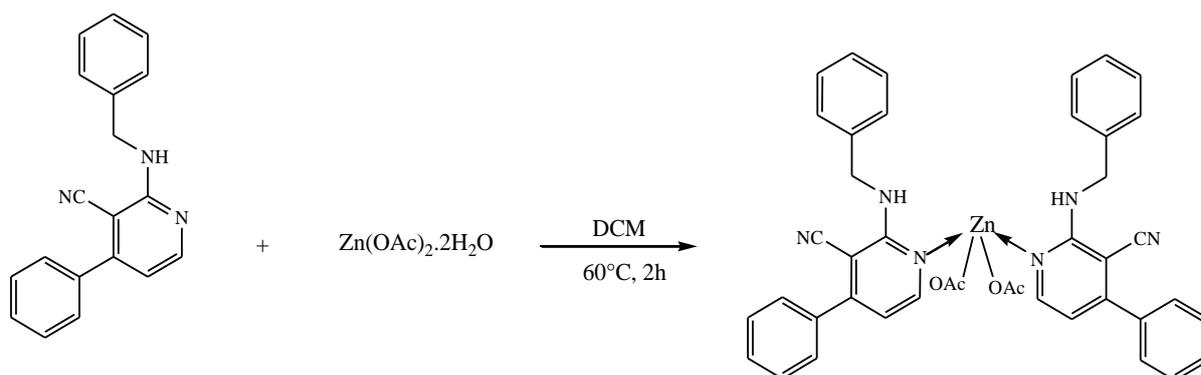


Schéma4: Synthèse du complexe [Zn(2-(ben.amino-4-ph)₂(OAc)₂.2H₂O]

d.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe [Zn (2-(ben.amino-4-ph)₂(OAc)₂.2H₂O] représente une bande faible aux alentours de 2880 cm⁻¹ correspondante au (C-H)aromatique et une bande à 3298cm⁻¹ qui correspond au groupement(NH).Une autre bande d'absorption est attribuée au 2240 cm⁻¹ correspondante au (CN) et une bande à 1550 cm⁻¹ qui est assigné la C=C aromatique,ainsi q'unebande d'absorption aux alentours de 646cm⁻¹qui correspond au (Zn-N)

En comparant le spectre infrarouge celui du ligand, la bande d'absorption à 3298cm^{-1} correspondante au groupement NH, n'a pas changé dans le spectre du complexe, ceci prouve que le groupement NH et le métal ne sont pas liés.

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
(C-H)arom	2880	faible
NH	3298	faible
CN	2240	faible
C=C	1550	moyenne
Zn-N	646	faible

Tableau 6: bandes de vibration caractéristiques du complexe 4.

d.2. Analyse par UV-Visible :

Une bande d'intensité faible correspondante à la bande de ligand à 275 nm, d'autre part une bande d'intensité faible de transition d-d apparaît à 300 nm, ceci est spécifique à la bande de complexe de Zn(II).

e) La synthèse de base de schiffà partir de 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile :

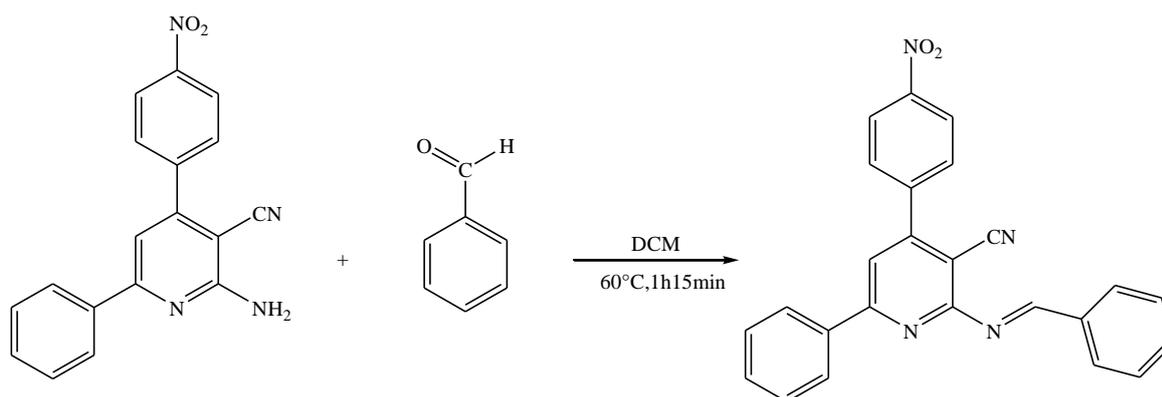


Schéma5: Synthèse de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitroPh)-6-Ph.

e.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitroPh)-6-Ph représente une bande moyenne aux alentours de 3040 cm^{-1} correspondante au (C-H) aromatique. Une forte bande d'absorption est attribuée au 2226 cm^{-1} correspondante au (CN). L'absorption de la fonction imine (C=N) est présentée aux alentours de 1600 cm^{-1} .

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
(C-H) arom	3040	faible
CN	2226	forte
C=N	1600	forte

Tableau7: bandes de vibration caractéristiques du complexe 5.

f) La synthèse de complexe 6:

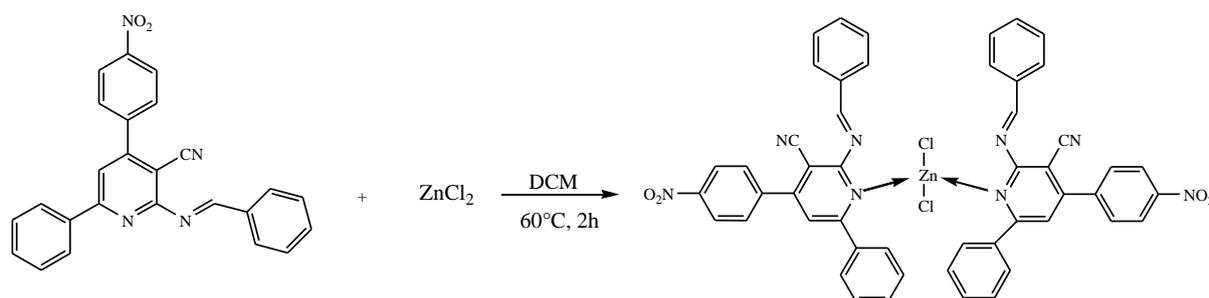


Schéma6: Synthèse du complexe de base de schiff [Zn((E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroPh)-6-phenylnicotinonitrile)₂Cl₂].

f.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe [Zn((E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroPh)-6-phenylnicotinonitrile)₂Cl₂] représente une bande moyenne aux alentours de 3040 cm⁻¹ correspondant à (C-H)_{arom}. Une bande d'absorption est attribuée au 2227 cm⁻¹ correspondante au (CN). Une autre bande d'absorption aux alentours de 640 cm⁻¹ qui correspond au (Zn-N). L'absorption de la fonction imine (C=N) est présentée aux alentours de 1624 cm⁻¹.

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
(C-H) _{arom}	3040	moyenne
CN	2227	forte
Zn-N	640	moyenne
C=N	1624	forte

Tableau 8: bandes de vibration caractéristiques du complexe 6.

g) La synthèse du complexe 7:

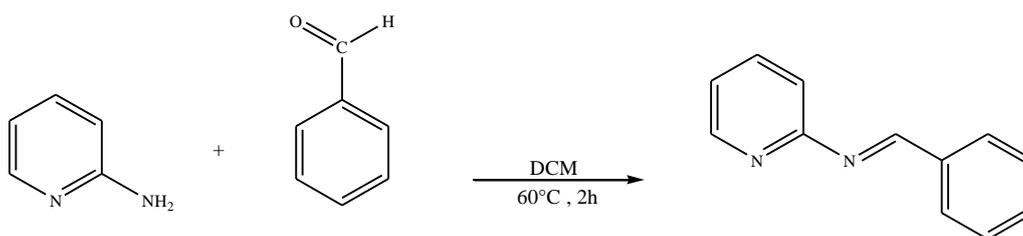


Schéma 7: Synthèse de base de schiff à partir de 2-aminopyridine

g.1 Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

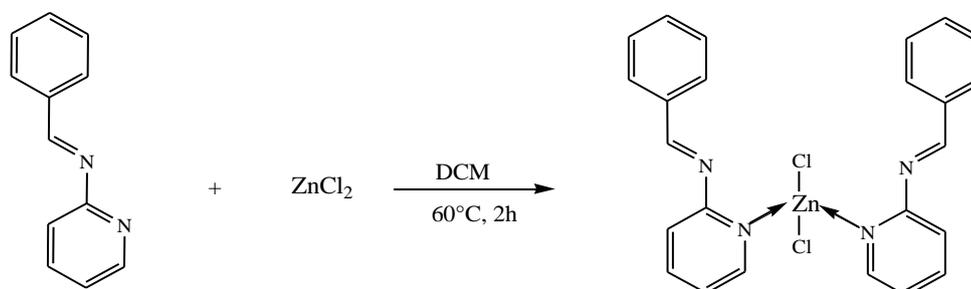
Le spectre infrarouge de base de schiff à partir de 2-aminopyridines représente une bande d'absorption est attribuée au 1568 cm^{-1} correspondante au (C=C)aromatique . L'absorption de la fonction imine (C=N) est présentée aux alentours de 1640 cm^{-1} .

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
C=C	1568	moyenne
C=N	1640	forte

Tableau9: bandes de vibration caractéristiques du complexe 7.

h.La synthèse de complexe 8:

Schéma 8 :Synthèse du complexe $[\text{Zn}(\text{E})\text{-N-benzylidènepy-2-amine})_2\text{Cl}_2]$.

h.1 Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}((\text{E})\text{-N-benzylidenepy-2-amine})_2\text{Cl}_2]$ représente une forte bande d'absorption aux alentours de 1565 cm^{-1} qui est assigné la C=C aromatique. Une autre bande d'absorption aux alentours de 647 cm^{-1} qui correspond au (Zn-N). Enfin une absorption de la fonction imine (C=N) est présentée aux alentours de 1618 cm^{-1} .

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
C=C	1565	Forte
Zn-N	647	faible
C=N	1618	forte

Tableau10: bandes de vibration caractéristiques du complexe 8.

i.La synthèse de complexe 9:

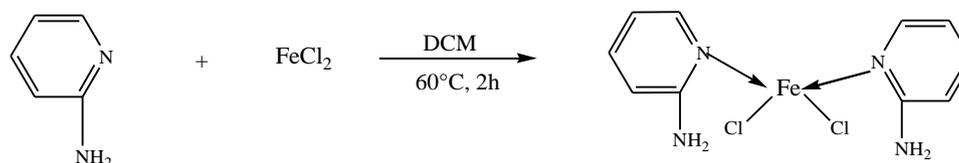


Schéma 9: Synthèse du complexe $[\text{Fe}(2\text{-ampy})_2\text{Cl}_2]$.

i.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Fe}(2\text{-ampy})_2\text{Cl}_2]$ représente une bande moyenne aux alentours de 3356 cm^{-1} correspondante au (NH_2). Une bande à 1520 cm^{-1} qui est assigné la (C=C) aromatique. Enfin une absorption aux alentours de 557 cm^{-1} qui correspond au (Fe-N)

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité de l'absorption
NH ₂	3356	moyenne
C=C	1520	moyenne
Fe-N	557	moyenne

Tableau11: bandes de vibration caractéristiques du complexe 9.

i.2. Analyse par UV-Visible :

Une bande d'intensité forte correspondante à la bande de ligand à 288 nm, d'autre part une bande de transition d-d d'intensité moyenne apparaît à 300 nm qui est spécifique à la bande de complexe de Fe(II).

j. La synthèse du complexe 10:

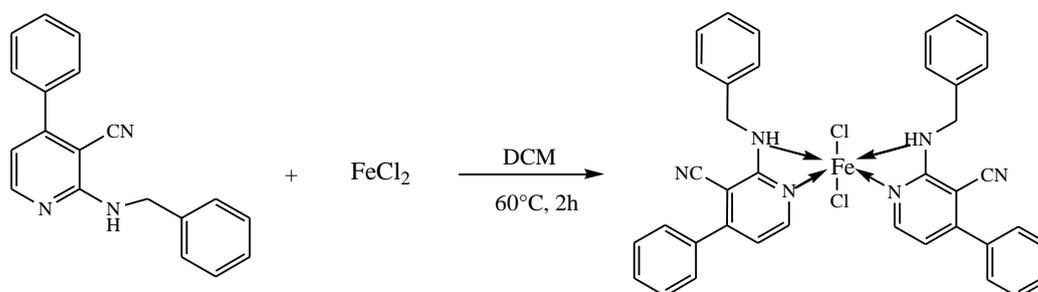


Schéma 10: Synthèse du complexe [Fe(2-(ben.amino-4-ph)₂Cl₂].

j.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe [Fe(2-(ben.amino-4-ph)₂Cl₂)] représente une bande d'absorption aux alentours de 3333 cm⁻¹ correspondante au groupement (NH). Une autre bande à 1560 cm⁻¹ qui est assigné la (C=C) aromatique, et une bande d'absorption est attribuée au 2360 cm⁻¹ correspondante au (CN). Enfin une bande d'absorption aux alentours de 590 cm⁻¹ qui correspond au (Fe-N).

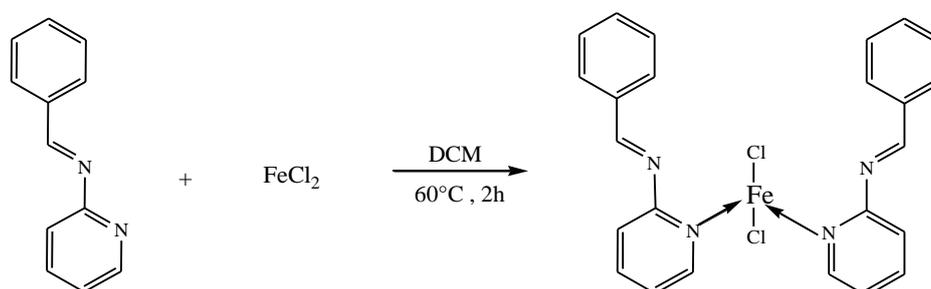
En comparant le spectre infrarouge celui du ligand, la bande d'absorption correspondante au groupement NHa déplacé de 3298cm^{-1} au 3333cm^{-1} dans le spectre du complexe. Ceci prouve une coordination de métal au groupement NH.

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
NH	3333	Moyenne
(C=C)arom	1560	forte
CN	2360	faible
Fe-N	590	faible

Tableau13: bandes de vibration caractéristiques du complexe 10.

k. La synthèse de complexe 11:



Schéma

Schéma 11: Synthèse du complexe $[\text{Fe}((\text{E})\text{-N-benzylidènepy-2-amine})_2\text{Cl}_2]$.

k.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Fe}((\text{E})\text{-N-benzpy-2-amine})_2\text{Cl}_2]$ représente une bande faible aux alentours de 3072cm^{-1} correspondante au (C-H) aromatique. Une bande à 1541cm^{-1} qui est assigné la (C=C) aromatique, une autre bande d'absorption est attribuée au 1619cm^{-1} correspondante au (C=N). Enfin une absorption aux alentours de 560cm^{-1} qui correspond au (Fe-N).

La totalité des bandes de vibration de ce composé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité de l'absorption
(C-H)arom	3072	faible
C=C	1541	moyenne
C=N	1619	moyenne
Fe-N	560	moyenne

Tableau 14: bandes de vibration caractéristiques du complexe 11.

III. Conclusion :

Dans cette partie, selon les analyses spectroscopiques UV-Vis et IR, nous pouvons dire que nous avons réussi à obtenir de nouveaux complexes à base de zinc et de fer avec de bons rendements, et également de confirmer les différentes liaisons existantes entre le ligand-métal au sein des complexes selon les travaux réalisés dans la littérature.

Chapitre 3:

Partie expérimentale

➤ **Techniques et appareillages utilisés :**

- **La température de fusion:**

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Bank kofler HEIZBANK type WME 50-260°C.

- **La chromatographie sur couche mince:**

La chromatographie analytique sur couche mince (CCM) est faite sur plaques de gel de silice.

- **Infrarouge:**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} .

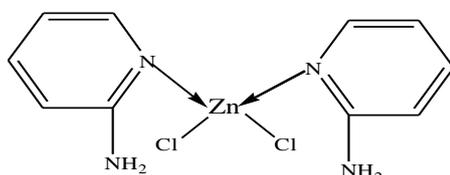
- **UV-visible :**

Les spectres d'UV-Visibles de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type (SPECORD 210/plus) ; Les spectres UV-visible des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO. Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1cm d'épaisseur.

I. Partie expérimentale

I.1. Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec le $ZnCl_2$:

Ce complexe est préparé par l'addition de (0.02mmol ; 0.7 g) de 2-aminopyridine dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec (0,01 mmol ; 0.5g) de $ZnCl_2$ dissoute dans 10 ml d'éthanol ce dernier est versé goutte à goutte sur la 2-aminopyridine. La solution est chauffée à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 2h, la réaction a été suivie par CCM, après 15 mn environ, une apparition d'un précipité blanc, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol, et séché à l'air libre. **1**



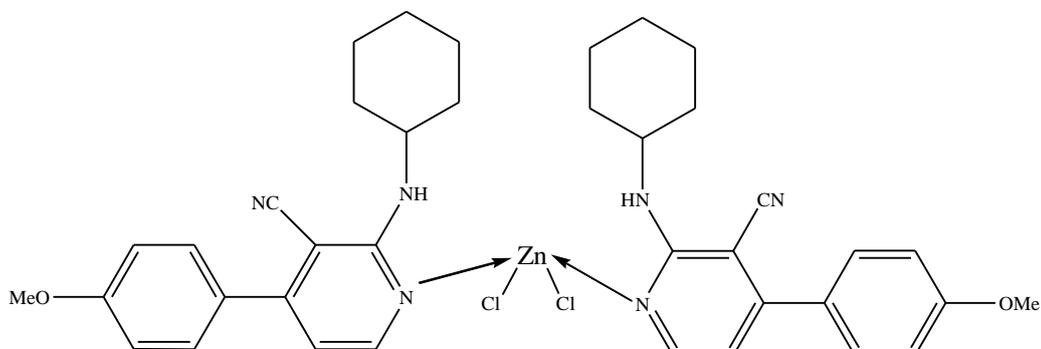
1

- **Formule brute** : $C_{10}H_{12}Cl_2N_4Zn$
- **Masse molaire** : $324,53\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide blanc
- **Point de fusion** : 150 C°
- **Rf** : 0,62 (Hexane/Acétate d'éthyle : 50/50)
- **Rdt** : 66%
- **IR_{vmax} cm⁻¹** : 647 (N-Zn), 1563 (C=C arom), 3443 (NH₂)
- **UV-Vis(nm)** : $\lambda_{\text{max}}(L)=288$, $\lambda_{\text{max}}(L-Zn)=354$

I.2. Synthèse de complexe à base de 2-(cyclohexylamino)-4-(4-méthoxyphényl)nicotinonitrile avec le $ZnCl_2$:

Le complexe de Zn(II) est obtenu par l'addition de (0.02 mmol ; 0.24 g) de 2-(cyclohexylamino)-4-(4-méthoxyphényl)nicotinonitrile dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec (0,01 mmol ; 0.05g) de $ZnCl_2$ dissoute dans 10ml d'éthanol ce dernier est versé goutte à goutte sur le 2-(cyclohexylamino)-4-(4-méthoxyphényl)nicotinonitrile. Le mélange est chauffé à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 2h et 30min, la réaction a été suivie

par CCM, après 10 min environ un précipité jaune orangé est formé, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol, et séché à l'air libre.²



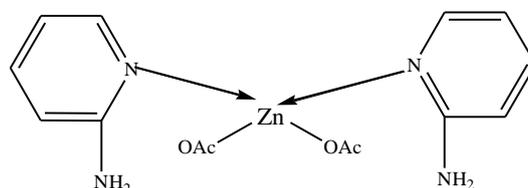
2

- **Formule brute** : $C_{38}H_{42}Cl_2N_6O_2Zn$
- **Masse molaire** : $751,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide jaune orangé
- **Point de fusion** : 196 C°
- **Rf** : 0,4 (Hexane/Acétate d'éthyle : 90/10)
- **Rendement** : 75%
- **IR** $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 640 (N-Zn), 1550 (C=C arom), 2210 (CN), 2935 (C-H arom), 3351 (N-H).

I.3. Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec le $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$:

Ce complexe est préparé par l'addition de (0.02 mmol ; 0.08 g) de 2-aminopyridine dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec (0,01 mmol ; 0.09 g) de $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ dissoute dans 10ml d'éthanol, ce dernier est versé goutte à goutte sur le 2-aminopyridine. La solution est chauffée à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 1h et 30 min, la réaction a été suivie

par CCM , après 10 min environ un précipité blanc est apparu ,ce dernier est lavé avec de l'éther éthylique et l'éthanol , et séché à l'air libre.**3**

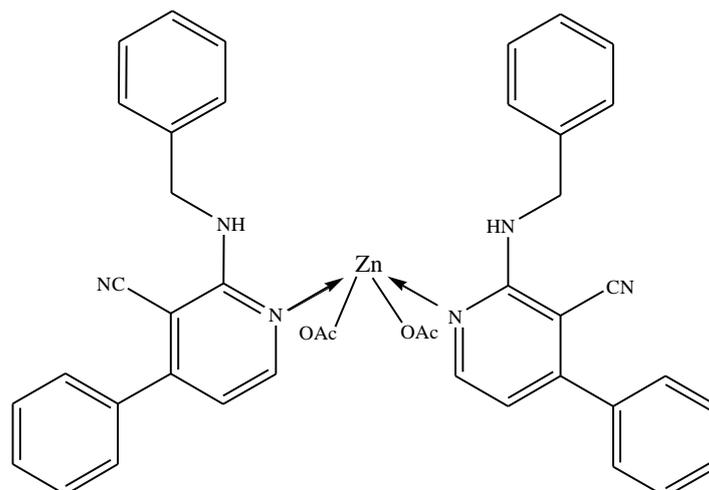


3

- **Formule brute** : $C_{12}H_{15}AcN_4O_3Zn$
- **Masse molaire** : $555,66g.mol^{-1}$
- **Aspect** : solide blanc
- **Point de fusion** : $172\ C^{\circ}$
- **Rf** : 0,66(Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rendement** : 73%
- **IR** $v_{max}\ cm^{-1}$: 650(N-Zn) , 1560 (C=C arom) , 3341 (NH).
- **UV-Vis** (nm) : $\lambda_{max}(L) = 288$, $\lambda_{max}(L-Zn) = 310$.

I.4.Synthèse de complexe à base de 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrileavec le $Zn(OAc)_2.2H_2O$:

Ce complexe est préparé par l'addition de (0.14 mmol ; 0.24 g) de 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec (0,01 mmol ; 0.05 g)de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ dissoute dans 10ml d'éthanol ,ce dernier est versé goutte à goutte sur le 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile. La solutin est chaffé à $60\ C^{\circ}$ sous une agitation pendant 2h,la réaction a été suivie par CCM, après 10 mn environ, un précipité blanc est apparu,ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol , et séché à l'air libre.**4**

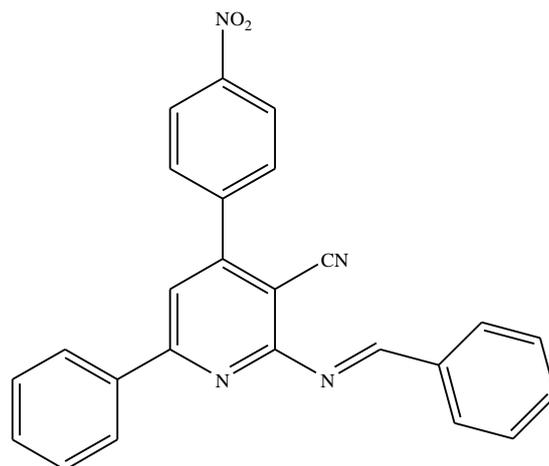


4

- **Formule brute** : $C_{42}H_{36}N_6O_4Zn$
- **Masse molaire** : $754,16g.mol^{-1}$
- **Aspect** : solide blanc
- **Point de fusion** : 126 C°
- **Rf** : 0,32 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt** : 50%
- **IR** $\nu_{max}\text{ cm}^{-1}$: 646 (N-Zn), 1550 (C=C arom), 2240(CN), 2880(C-H arom), 3298(N-H)
- **UV-Vis** (nm) : $\lambda_{max}(L) = 275$, $\lambda_{max}(L-Zn) = 300$

1.5 .Synthèse de base de schiff à partir(2-amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile et benzaldéhyde) :

Dans un erlenmeyer, on introduit une quantité de (0.01 mmol ; 0,39 g) de 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-6-phenylnicotinonitrile dissoute dans le dichlorométhane à chaud, puis on rajoute une quantité de (0.01mmol ; 0,13 g) de benzaldéhyde, le tout est porté à reflux à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 1h et 15 min, la réaction a été suivie par CCM. A la fin de la réaction, un solide de couleur orange est formé, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol, et séché à l'air libre.⁵



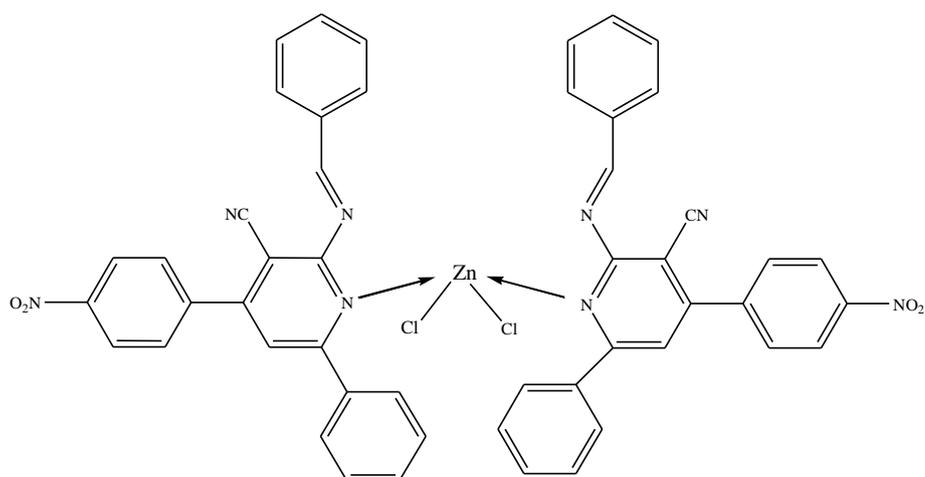
5

- **Formule brute** : $C_{25}H_{17}N_4O_2$
- **Masse molaire** : $405,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide orange
- **Point de fusion** : 164°C
- **Rf** : 0,53 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt** : 44%

• **IR** $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 1600 (C=N) , 2226 (CN) , 3040 (C-H arom) .

1.6.Synthèse de complexe à partir de base de schiff (base de schiff synthétisé précédemment avec $ZnCl_2$):

Dans un erlenmeyer, on introduit une quantité de (0.02 mmol ; 0,11 g) de base de schiff préparée précédemment **5** dissoute dans le dichlorométhane à chaud, puis on rajoute une quantité de (0,01 mmol ; 0,01 g) de $ZnCl_2$ dissoute dans 10 ml d'éthanol, ce dernier est versé goutte à goutte sur base de schiff. la solution est chauffé à 60°C sous une agitation pendant 2h, la réaction a été suivie par CCM, après 50 min environ ,une formation d'un solide de couleur orange pale, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol , et séché à l'air libre.**6**



6

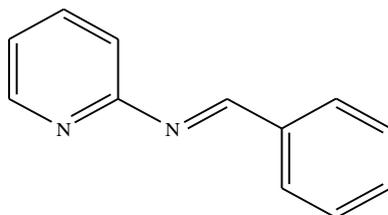
• **Formule brute** : $C_{50}H_{34}Cl_2N_8O_4Zn$

- **Masse molaire** : $947,15g \cdot mol^{-1}$
- **Aspect** : solide orange pale.
- **Point de fusion** : $162C^\circ$
- **Rf** : 0,51 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt** : 64%

• **IR**_{vmax} cm^{-1} : 640(N-Zn) , 1624 (C=N) , 2227 (CN) , 3040(C-H arom)

1.7.Synthèse de base de schiff à partir (2-aminopyridine avec benzaldéhyde) :

Dans un erlenmeyer, on introduit une quantité (0.01mmol ; 0.3 g) de 2-aminopyridine dissoute dans le dichlorométhane, puis on ajoute (0.01mmol ; 0.33 g) de benzaldéhyde . La solution est chauffée à $60 C^\circ$ sous une agitation magnétique pendant 2h, la réaction a été suivie par CCM. A la fin de la réaction on a obtenu un solide blanc, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol, et séché à l'air libre. **7**



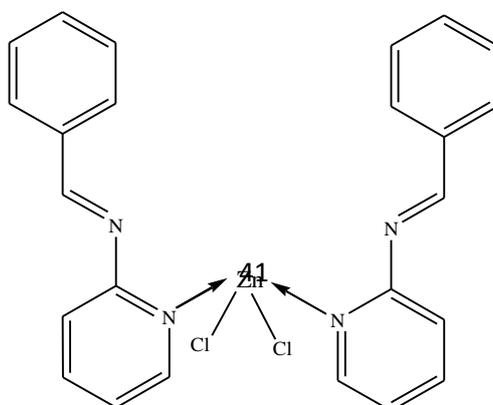
7

• **Formule brute** : $C_{12}H_{11}N_2$

- **Masse molaire** : $183,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide blanc.
- **Point de fusion** : 54 C°
- **Rf** : 0,71 (Hexane/Acétate d'éthyle : 50/50)
- **Rdt**: 74%
- **IR** $_{\text{vmax}} \text{ cm}^{-1}$: 1640(C=N), 1568 (C=C arom) .

1.8.Synthèse de complexe à base de base de schiff synthétisée précédemment avec $ZnCl_2$:

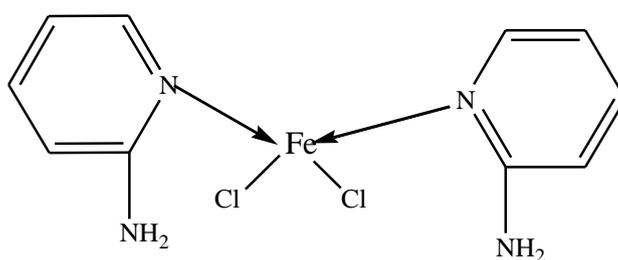
Dans un erlenmeyer, on introduit une quantité (0.02mmol ; 0.08 g) de base de schiff synthétisée précédemment **7** dissoute dans le dichlorométhane, puis on rajoute une quantité (0.01 mmol ; 0.02 g) de $ZnCl_2$. la solution est portée à reflux à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 2h, la réaction a été suivie par CCM. Le mélange est devenu un peu visqueux, la réaction a été suivie par CCM, au début de la réaction, à la fin de la réaction, un solide de couleur blanche est apparu, ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol, et séché à l'air libre **8**



- **Formule brute** : $C_{24}H_{22}Cl_2N_4Zn$
- **Masse molaire** : $502,75\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide blanc.
- **Point de fusion** : 132 C°
- **Rf** : 0,72(Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt**:64%
- **IR** $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$:647(N-Zn), 1565 (C=C arom), 1618 (N=C).

1.9.Synthèse de complexe à base de 2-aminopyridine avec FeCl_2 :

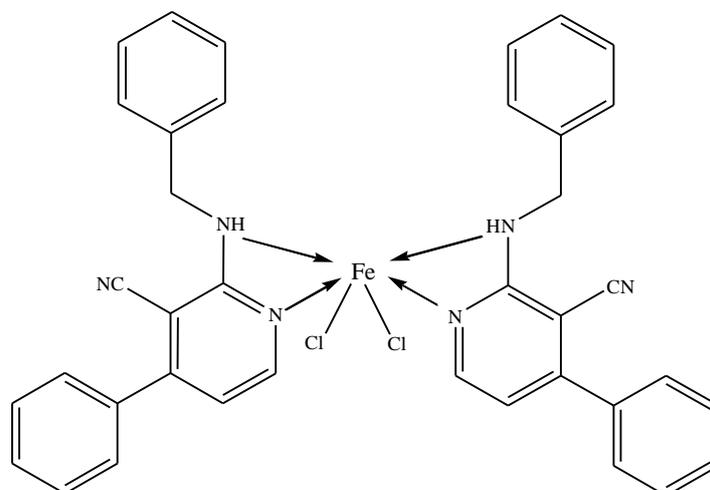
Ce complexe est préparé par l'addition de (0.02 mmol ; 0.44 g) de 2-aminopyridine dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec(0,01mmol ; 0.29 g) de FeCl_2 dissoute dans 10 ml d'éthanol,ce dernier est versé goutte à goutte sur le 2-aminopyridine. La solution est chaffé à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 2h,la réaction a été suivie par CCM, après 10 min environ,l'apparition d'un précipité marron,ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol , et séché à l'air libre.**9**



- **Formule brute** : $C_{10}H_{12}Cl_2FeN_4$
- **Masse molaire** : $314,98g.mol^{-1}$
- **Aspect** : solide marron.
- **Point de fusion** : >260
- **Rf** : 0,62 (Hexane/Acétate d'éthyle : 90/10)
- **Rdt**:46%
- **IR** $\nu_{max} cm^{-1}$: 557(N-Fe), 1520(C=C arom), 3356 (NH₂).
- **UV-Vis** (nm) : $\lambda_{max}(L) = 288$, $\lambda_{max}(L-Fe) = 300$

1.10.Synthèse de complexe à base de 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile avec FeCl₂ :

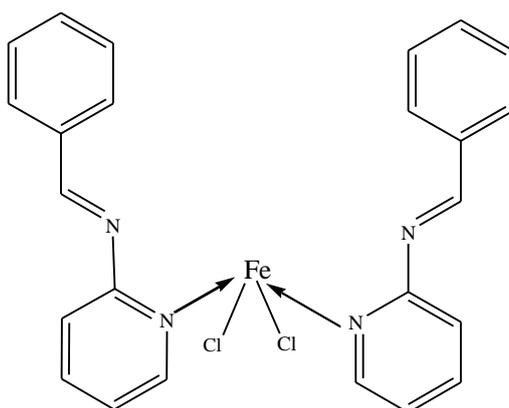
Ce complexe est préparé par l'addition de (0.02 mmol ; 0.30 g) de 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile dissoute dans le dichlorométhane à chaud avec (0,01 mmol ; 0.06 g) de FeCl₂ dissoute dans 10ml d'éthanol.Ce dernier est versé goutte à goutte sur le 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile.La solution est chauffé à 60 C° sous une agitation pendant 2h,la réaction a été suivie par CCM, après 25 min environ , un précipité jaune est apparu,ce dernier est lavé avec de l'éther diéthylique et l'éthanol ,et séché à l'air libre .**10**



- **Formule brute** : $C_{38}H_{30}Cl_2FeN_6$
- **Masse molaire** : $697,44\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide jaune
- **Point de fusion** : >260
- **Rf** : 0,55(Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt** : 61%
- **IR** $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$: 590(N-Fe), 1560(C=C arom), 2360 (CN), 3333(N-H)

1.11. Synthèse de complexe à base de la base de schiff synthétisée précédemment avec $FeCl_2$:

Dans un erlenmeyer ,on introduit une quantité (0.02mmol ; 0.6 g) de base de schiff synthétisée précédemment **7**dissoute dans le dichlorométhane, puis on rajoute une quantité 0.2 g (0.01 mmol ; 0.2 g) de $FeCl_2$.La solution est chauffé à 60 C° sous une agitation magnétique pendant 2h,la réaction a été suivie par CCM .Le mélange est devenue un peu visqueux, puis séché à l'air libre, le produit récupéré est sous forme d'un solide de couleur marron,ce dernier est lavé avec de l'éther éthylique et l'éthanol ,et séché à l'air libre.**11**



11

- **Formule brute** : $C_{24}H_{22}Cl_2FeN_4$
- **Masse molaire** : $493,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Aspect** : solide marron.
- **Point de fusion** : >260
- **Rf** : 0,58(Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)
- **Rdt**:51%
- **IR** $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$:560(N-Fe), 1541 (C=C arom), 1619 (C=N), 3072 (C-H arom),

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le but de notre travail c'est la préparation et caractérisation de nouveaux complexes de coordination à base de ligands azotés dérivés de la pyridine avec les métaux de transitions Zn(II) et Fe(II). Pour cela nous avons utilisé des ligands à savoir la 2-aminopyridine, 2-(benzylamino)-4-phénylnicotinonitrile et 2-(cyclohexylamino)-4-(4-méthoxyphényl)nicotinonitrile.

En premier lieu, nous avons synthétisé de nouveaux complexes à base de fer et de zinc avec de bons rendements.

Dans un second lieu, les expériences réalisées pour la synthèse et la caractérisation des complexes de Zn(II) et de Fe(II), par les analyses spectroscopiques UV-Vis et IR, nous ont permis de proposer des structures pour ces nouveaux complexes à partir des différentes liaisons existantes entre le ligand-métal. Les complexes de Zn(II), sont liés au métal par une liaison azote-métal, indiquant ainsi que ces ligands sont bidentés.

D'autre part, les complexes de Fe(II) sont coordonnés au métal par une liaison azote-métal et au groupement NH, permettant ainsi, de mettre en évidence, leurs structures selon les travaux réalisés dans la littérature.

L'amélioration de la connaissance des propriétés structurales et spectroscopiques de ces complexes de coordination, nécessite la mise au point des autres méthodes d'analyses qui constitue aujourd'hui un avantage certain, et une base solide, pour les propriétés biologiques ou thérapeutiques qui possèdent ces complexes.

Notre étude nous a permis ainsi, de nous encourager à continuer et travailler sur cet axe de recherche, avec d'autres métaux de transition.

Référence bibliographiques

Références bibliographiques :

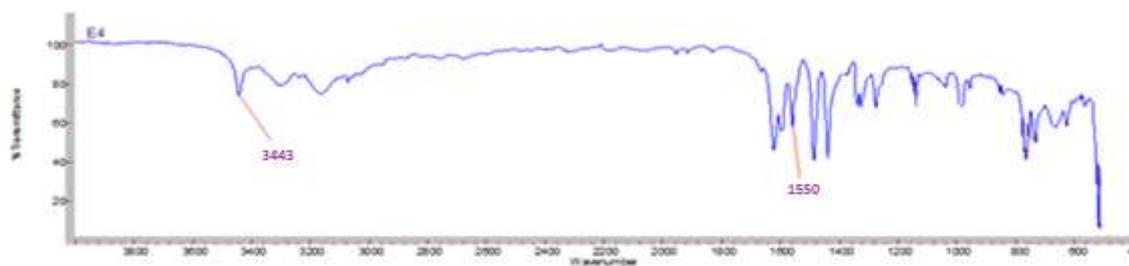
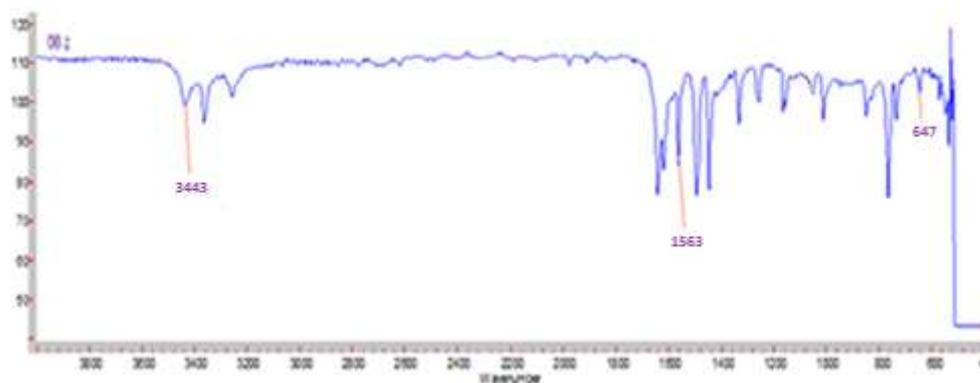
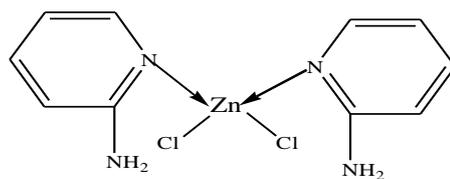
- [1] J.Alvarez-Builla,J. Jose Vaquero,J.Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*, 4, **2011**.
- [2] David T. Davies, Chimie des hétérocycles aromatiques, *DeBoeck Université*, **1997**.
- [3] Régnier, S , Thèse de Doctorat, *Université de MONTREAL*, **2016**.
- [4] S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita, H. Ichimura **2000**, 30, 557-586.
- [5] M. MARINESCU, *International Journal of Pharma and Bio Sciences* **2018**, 8,338-355.
- [6] F. Ye, F. Boukattaya, M. Haddad, V. Ratovelomanana-Vidal, V. Michelet, *New Journal of Chemistry* **2018**, 42, 3222-3235.
- [7] F. Yang, J. Yu, Y. Liu, J. Zhu, *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, 82, 9978-9987.
- [8] D. N. K. Reddy, K. B. Chandrasekhar, Y. S. S. Ganesh, G. R. Reddy, J. P. Kumar, R. K. Kapavarapu, M. Pal, *RSC Advances* **2016**, 6, 67212-67217.
- [9] Kibou, Z.; Cheikh, N.; Choukchou-Braham, N. ; Villemin, D. ; Lohier, J-F. ; Bar, N. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 1653-1661.
- [10] Belhadj, F. ; Kibou, Z. ; Cheikh, N. ; Choukchou-Braham, N. ; Villemin, D. ; *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 5999-6002.
- [11] Kibou, Z, Thèse de Doctorat, *Université de Tlemcen* ,**2013**.
- [12] Cheikh, N.; Villemin,D.; Bar, N.; Lohier, J-F.; Choukchou-Braham, N.; Mostefa-Kara, B, Sopkova, J. *Tetrahedron*, **2013**, 69, 1234- 1247.
- [13] A. T. Londregan, S. Jennings, L.Wei, *Organic Letters* **2010**, 12, 5254-5257.
- [14] Poola, B. ; Choung, W. *Tetrahedron* **2008**, 64,10798-10801 .
- [15] J. Mercier, P. Godard, *Chim Org , Presses Polytech et Universitaires Romandes* ,**1995**.
- [16] Mehdi,B , Thèse de Doctorat, *Université de Constantine* , **2017**.
- [17] M. Robstein , Ch. Soerensen ,*Chim Avan, Presses Polytech et Universitaires Romandes* , **2011**.
- [18] Dar Kebira ,F , Mémoire de Magister. *Université de Tlemcen*, **2013**.
- [19] K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov. *Eur. Polym. J.* **1993**, 29, 1499.
- [20] I.de Aguirre, M. Van de Wiel , *Introduction à la Chimie Générale*, 2 ,**1993**
- [21] Al-Jibori,S. ; *Polyhedron*. **2014**, 81, 442-449.
- [22] S. A. Al-Jibori, Q. K. Al-Jibori, H. Schmidt, K. Merzweiler, C. Wagner, G. Hogarth, *InorganicaChimica Acta* **2013**, 402, 69-74.

- [23] D. A. Clarke, P. W. Miller, N. J. Long, A. J. White, *Dalton Transactions* **2007**,0, 4556-4564.
- [24] Gladiola, T.; Maria, C.; Veronica, B. ; Antonia, P.; Gabriela, L.; Carnelia,V. , *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, 26, 356-361.
- [25] X. Wu , M. Beller , *Economic Synthesis of Heterocycles*, *Royal Society of Chemistry* ,**2014**.
- [26] Henni, A , *Mémoire de Magister*, *Université de Tlemcen* ,**2013**.
- [27] Touri ,F , *Mémoire de Magister*, *Université FERHAT ABBAS-SETIF* , **2012**.
- [28] H. Abu Ali, S. Maloul, I. Abu Ali, M. Akkawi, S. Jaber, *Journal of Coordination Chemistry* **2016**, 69, 2514-2522.
- [29] M. Munekane, S. Motomura, S. Kamino, M. Ueda, H. Haba, Y. Yoshikawa, H. Yasui, M. Hiromura, S. Enomoto, *Biochemistry and biophysics reports* **2016**, 5, 211-215.
- [30] H. A. Ali, H. Fares, M. Darawsheh, E. Rappocciolo, M. Akkawi, S. Jaber, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2015**, 89, 67-76.
- [31] C. Holzhaecker, M. J. Calhorda, A. Gil, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, K. Mereiter, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Polyhedron* **2014**, 81, 45-55.
- [32] L. Mei, T. H. Ming, *Asian Journal of Chemistry* **2008**, 20, 6589.
- [33] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. White, D. J. Williams, *Dalton Transactions* **2003**,0, 2824-2830.

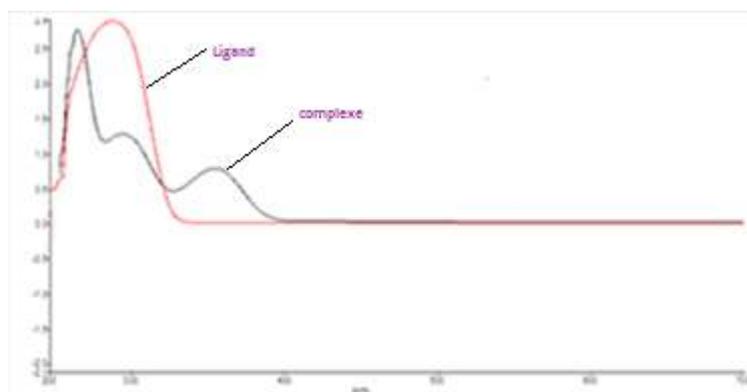
Annexes

Annexes

Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 1 :

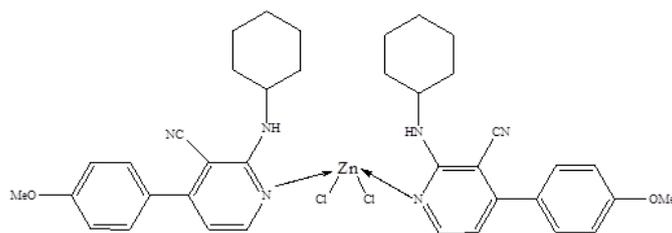


UV-Visible :

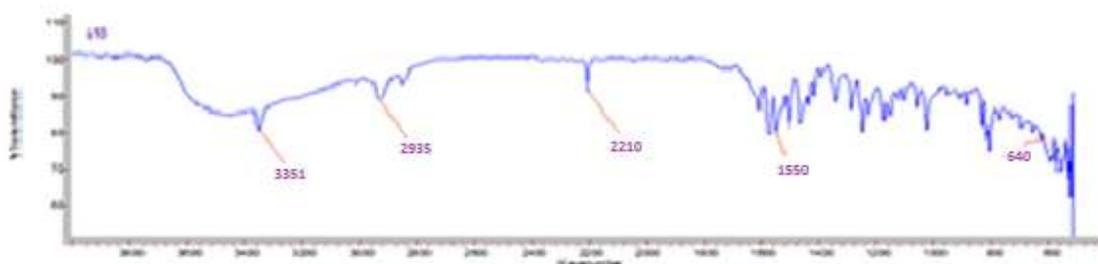


Annexes

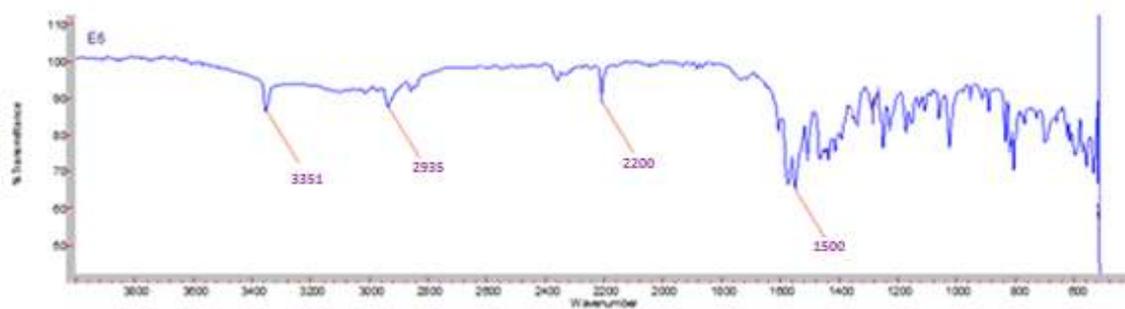
Analyses spectroscopiques IR du Complexe 2 :



Complexe :

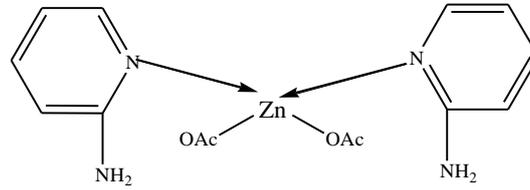


Ligand :

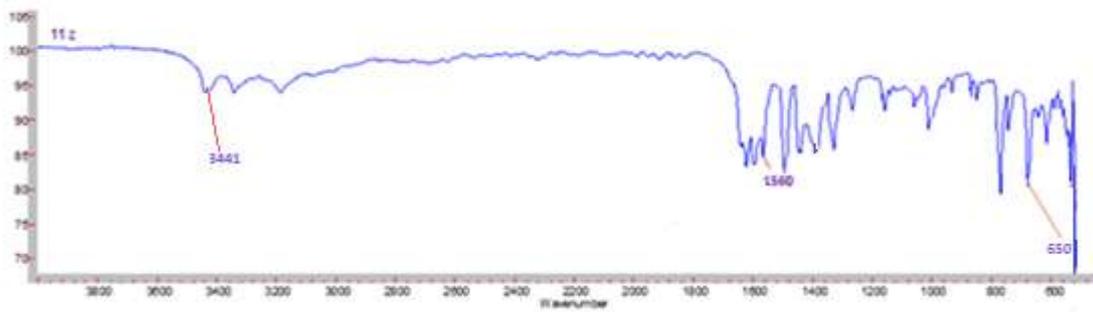


Annexes

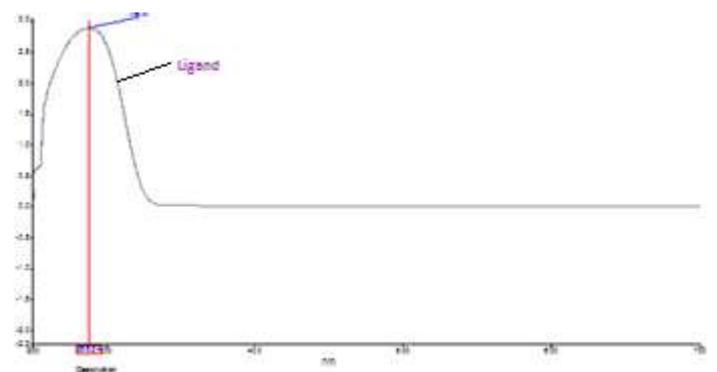
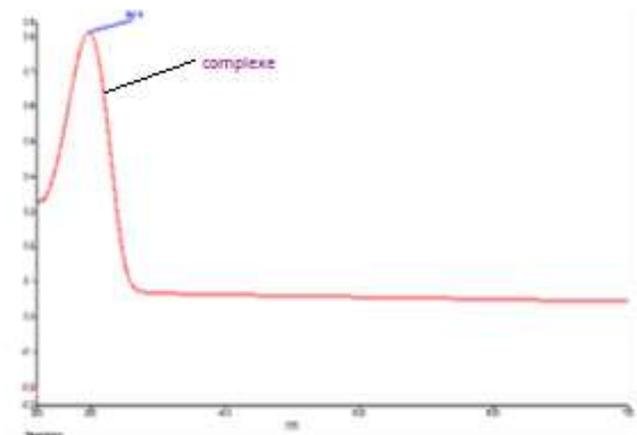
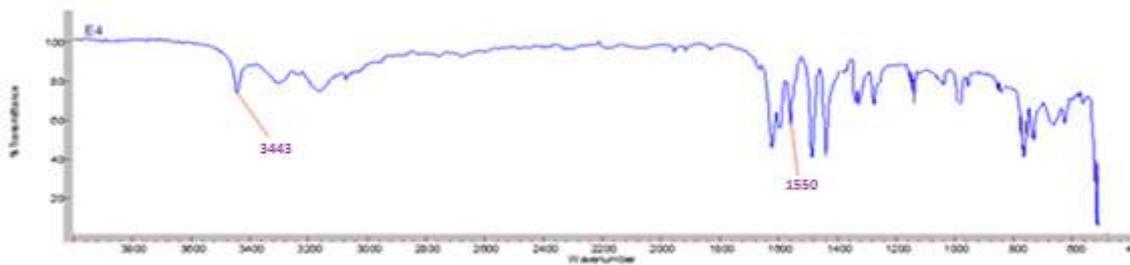
Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 3 :



Complexe :

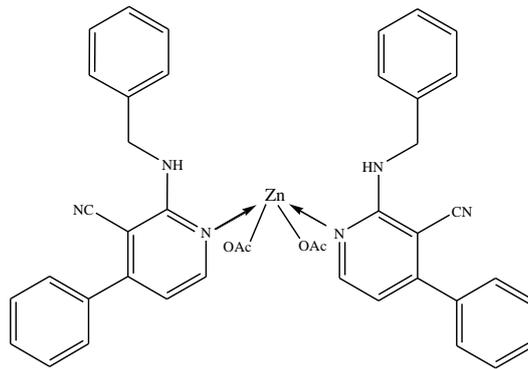


Ligand :

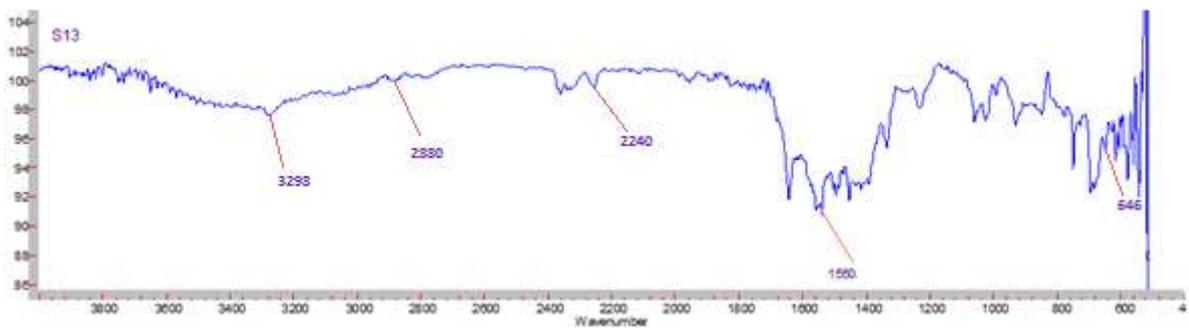


Annexes

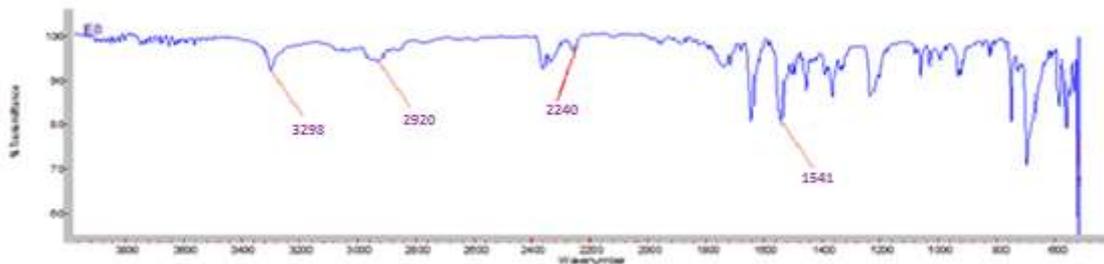
Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 4 :



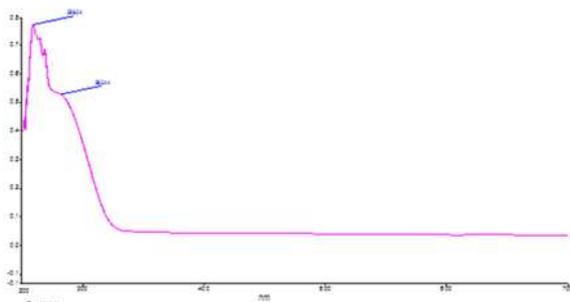
Complexe :



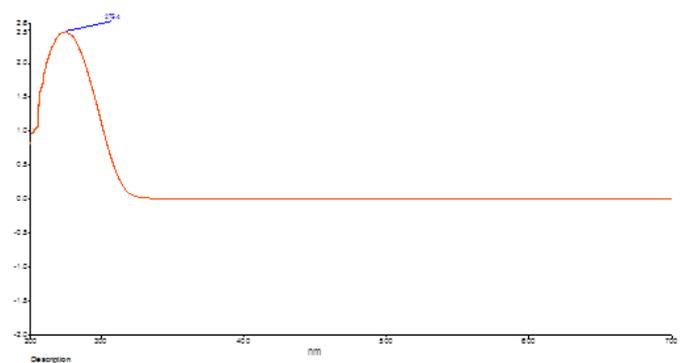
Ligand :



complexe

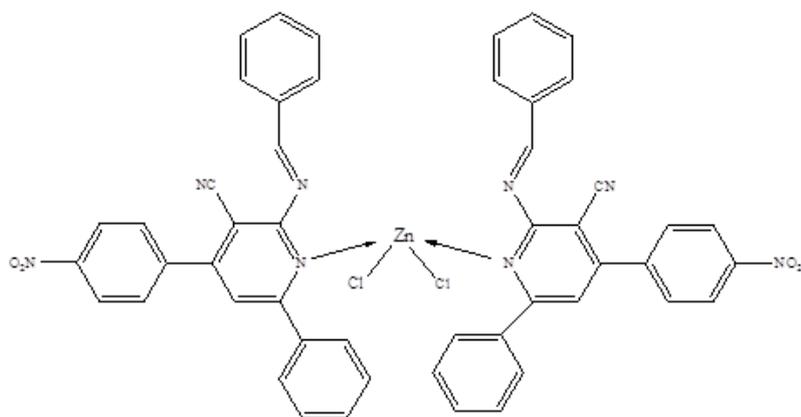


ligand



Annexes

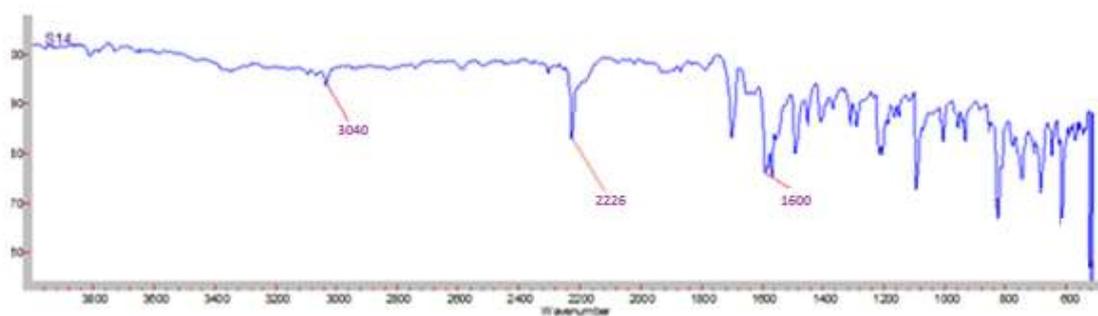
Analyses spectroscopiques IR du Complexe 6 :



Complexe :

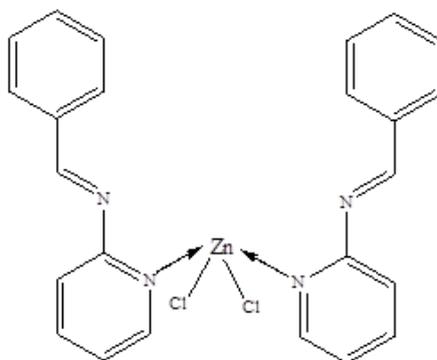


Ligand(base de schiff)

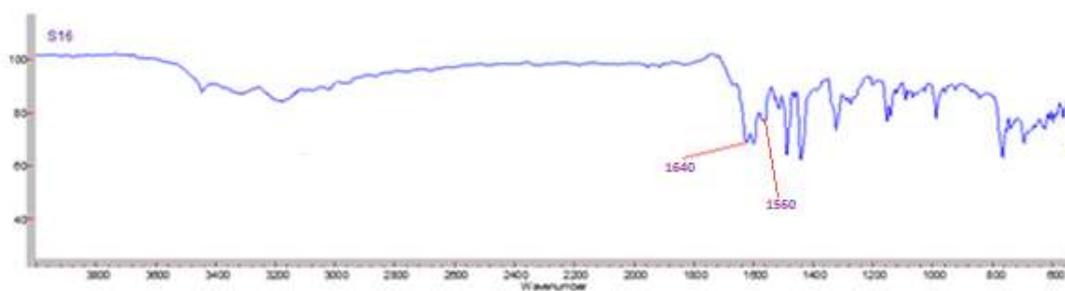


Annexes

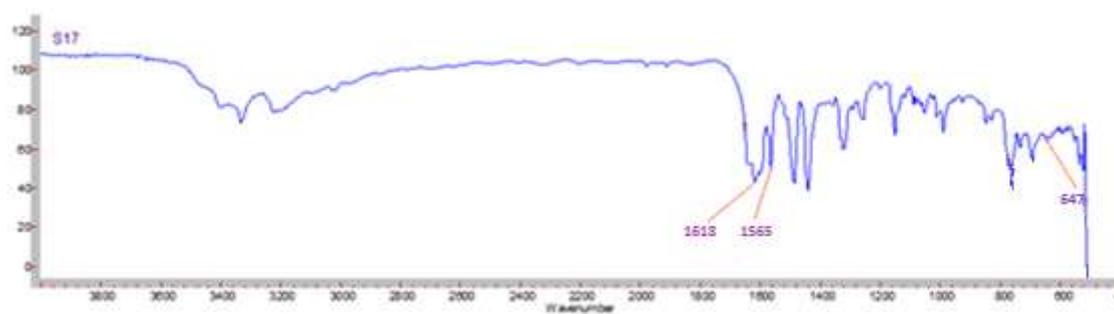
Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 8 :



Ligand(base de schiff) :

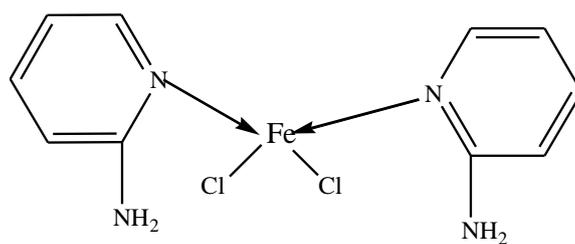


complexe:

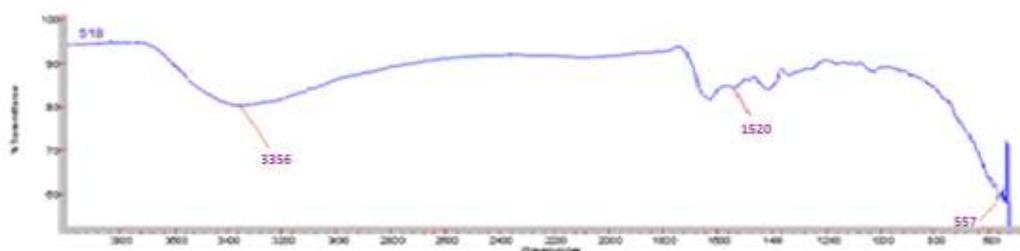


Annexes

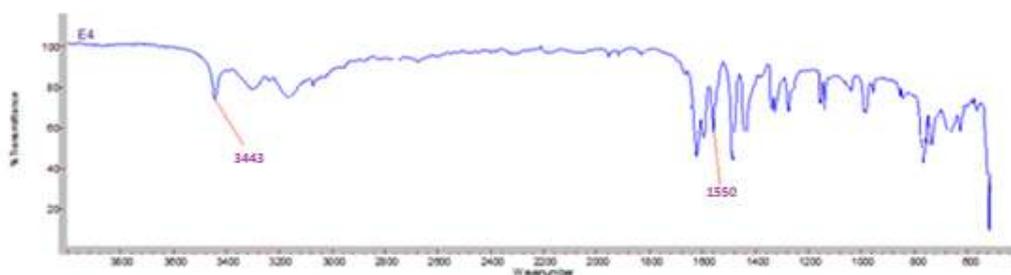
Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 9 :



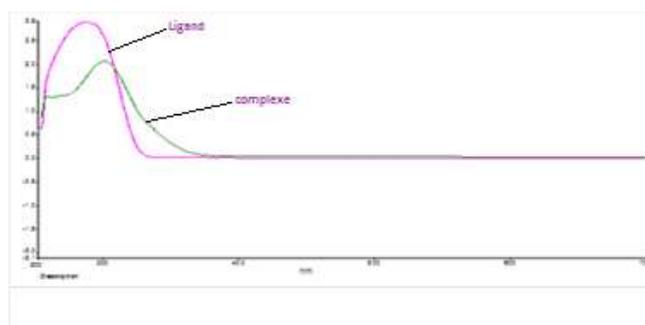
Complexe :



Ligand :

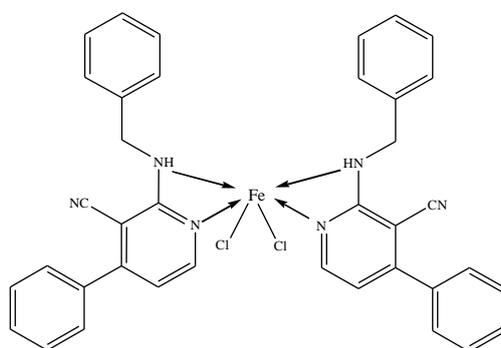


Uv-Visible :

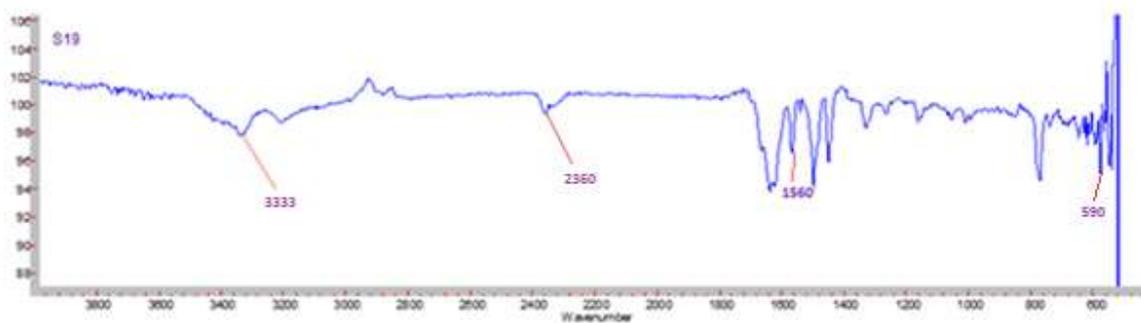


Annexes

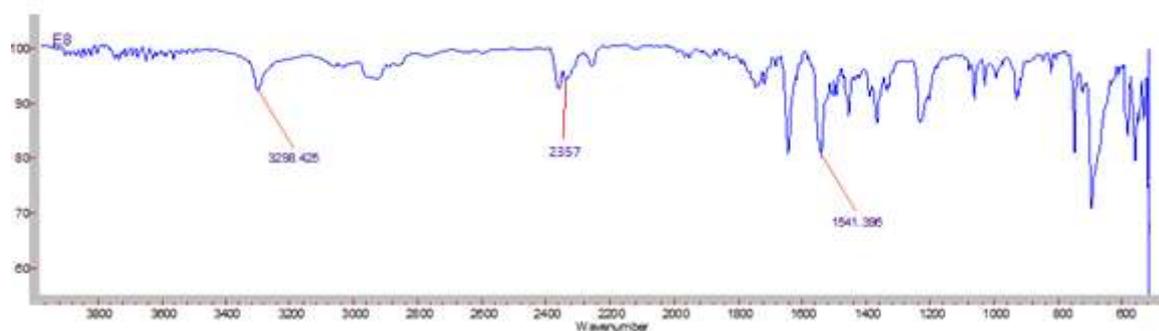
Analyses spectroscopiques IR du Complexe 10 :



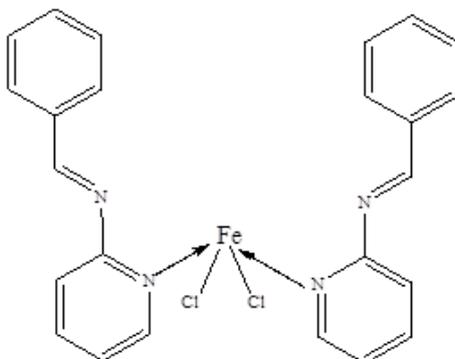
Complexe :



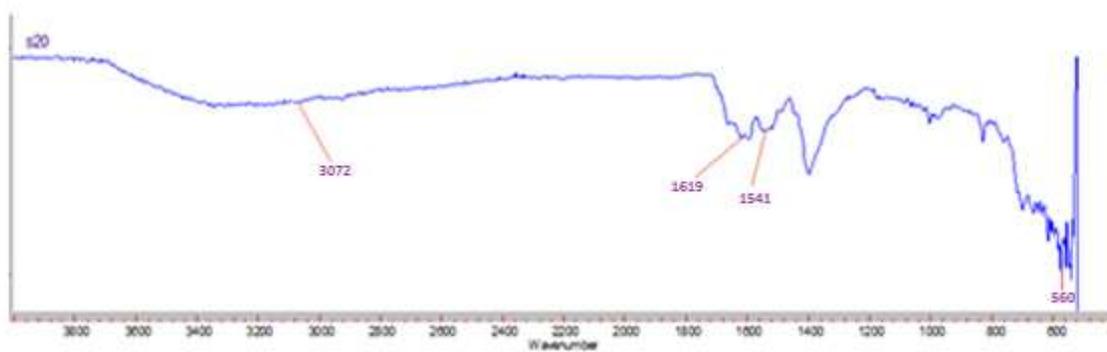
Ligand :



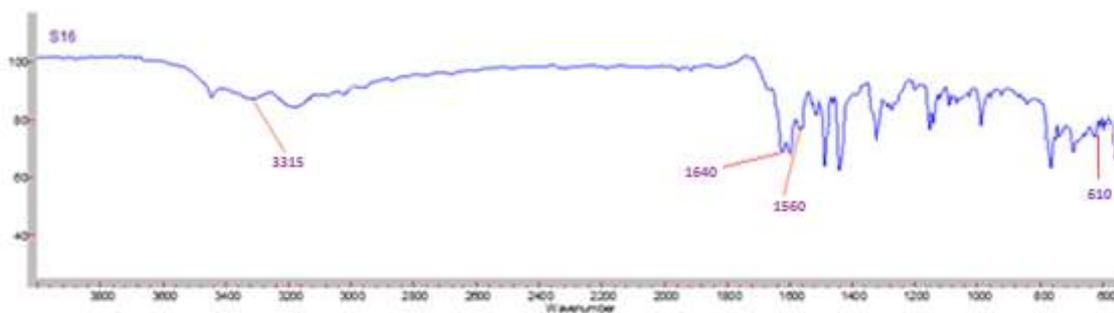
Analyses spectroscopiques IR et UV-Visible du Complexe 11 :



Complexe :



Ligand (base de schiff) :



LISTEDES FIGURES

Chapitre I :

Figure.01 : la Structure de 2-aminopyridine

Figure . 02 : Quelques activités biologiques et thérapeutiques des dérivés des 2-aminopyridines.

Schéma . 01 : Synthèse de Fei Ye et coll

Schéma . 02 : Synthèse de Fan Yang et coll

Schéma . 03 : Synthèse de Dinne Naresh Kumar Reddy et coll

Schéma . 04 : Synthèse de KIBOU et coll

Schéma . 05 : Synthèse de BELHADJ et coll

Schéma . 06 : Synthèse de CHEIKH et coll

Schéma . 07 : synthèse de KIBOU et coll

Schéma . 08 : Synthèse de Allyn T .londregan et coll

Schéma . 09 : Synthèse de BhaskarPoola et coll

Schéma . 10 : Synthèse de complexe par Al–JIBORI

Schéma . 11 : Synthèse de complexe par Al–JIBORI

Schéma . 12 : Synthèse de Deborah A. Clarke et coll

Schéma . 13: Synthèse de complexe par GLADIOLA et coll

Schéma . 14 : Synthèse de Hijazi Abu Ali et coll

Schéma . 15: Synthèse de LuoMei et Tang Hai Ming

Schéma . 16 : Synthèse de Christian Holzhacher et coll

Schéma . 17 : Synthèse de Vernon C. Gibson et coll

Chapitre II

Schéma .1 :Synthèse du complexe $[Zn(2-ampy)_2Cl_2]$

Schéma .2 : Synthèse du complexe $[Zn(2- C.hex.amino-4-methoPh)_2Cl_2]$

Schéma .3 : Synthèse du complexe $[Zn(2- ampy) (OAc)_2.2H_2O]$

Schéma .4 : Synthèse du complexe $[Zn(2-(ben.amino-4-ph)_2 (OAc)_2.2H_2O]$

Schéma .5: Synthèse de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitroPh)-6-Ph

Schéma .6: Synthèse du complexe $[Zn((E)-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroPh)-6-phenylnicotinonitrile)_2Cl_2]$

Schéma .7: Synthèse de base de schiff à partir de 2-aminopyridines

Schéma .8 :Synthèse du complexe $[Zn((E)-N-benzylipy-2-amine)_2Cl_2]$

Schéma .9: Synthèse du complexe $[Fe(2-ampy)_2Cl_2]$

Schéma .10: Synthèse du complexe $[Fe(2-(ben.amino-4-ph)_2Cl_2]$

Schéma .11: Synthèse du complexe $[Fe((E)-N-benzpy-2-amine)_2Cl_2]$

LTSTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau 01: Les propriétés de la première série des éléments de transition

Chapitre II :

Tableau 1 : Solubilité des complexes synthétisés

Tableau 2 : Propriétés des ligands utilisés pour la préparation des complexes

Tableau 3: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn(2\text{-ampy})_2Cl_2]$

Tableau 4: Bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn(2\text{-C.hex.amino-4-methoPh})_2Cl_2]$

Tableau 5: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn(2\text{-ampy})(OAc)_2 \cdot 2H_2O]$

Tableau 6: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn(2\text{-(ben.amino-4-ph)}_2(OAc)_2 \cdot 2H_2O]$

Tableau 7: bandes de vibration caractéristiques du complexe de base de schiff à partir de 2-amino-4-(4-nitroPh)-6-Ph

Tableau 8: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn((E)\text{-2-(benzylideneamino)-4-(4-nitroPh)-6-phenylnicotinonitrile})_2Cl_2]$

Tableau 9: bandes de vibration caractéristiques du complexe de base de schiff à partir de 2-aminopyridines

Tableau 10: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Zn((E)\text{-N-benzylipy-2-amine})_2Cl_2]$

Tableau 11: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Fe(2\text{-ampy})_2Cl_2]$

Tableau 12: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Fe(2\text{-(ben.amino-4-ph)}_2Cl_2]$

Tableau 13: bandes de vibration caractéristiques du complexe $[Fe((E)\text{-N-benzpy-2-amine})_2Cl_2]$

Résumé :

Les ligands azotés, à savoir les 2-aminopyridines représentent une classe importante grâce à leurs activités dans la chimie médicinale, ces activités sont plus remarquables quand ces ligands sont liés à des métaux de transition, qui donnent naissance à des complexes biologiquement actifs, tel que les complexes métalliques à base de Zn(II), qui ont été découverts pour le traitement de la maladie du diabète.

Les travaux réalisés dans ce présent mémoire, ont pour objectif de synthétiser et caractériser de nouveaux complexes de coordination à base des 2-aminopyridines, avec les métaux de transition Zn(II) et Fe(II). Les complexes synthétisés ont été obtenus avec de bons rendements et caractérisés par la suite, par les méthodes spectroscopiques d'analyses UV-Visible et IR, confirmant ainsi les différentes liaisons existant entre le ligand-métal au sein des complexes selon les travaux réalisés dans la littérature.

Mot clés : 2-aminopyridines, complexes, ligands, métaux de transition.

Abstract:

Nitrogen ligands as 2-aminopyridines represents an important class to their activities in the medicinal chemistry, these activities are more remarkable when these ligands is bound to metals of transition, which give birth to biologically active complexes, such as the metallic complexes with Zn (II), who were discovered for the management of the disease of the diabetes.

The works realized in this present report, have for objective to synthesize and characterize new complexes of coordination with 2-aminopyridines, with metals of transition Zn (II) and Fe (II). The synthesized complexes were obtained with good yields and characterized, by the spectroscopies methods of UV-visible analyses and IR, so confirming the various bands existing between the ligand-metal in the complexes according to the works realized in the literature.

Key words: 2-aminopyridines, complexes, ligands, metals of transition

ملخص :

الليكاندات الازوتية لها نشاط كبير في المجال البيولوجي والصيدلانية، وهذا النشاط يصبح أكثر وضوحا عندما ترتبط هذه الليكاندات بمعادن انتقالية لإعطاء مركبات معقدة مستقرة. و تمثل المركبات الناتجة فئة هامة من الكيمياء. العمل المحقق في هذا العرض يتبنى كهدف رئيسي تركيب مركبات ليكاندات 2-امينوبيريدين, لهذا الغرض قمنا بتحضير انواع جديدة من المركبات المعقدة الحديدية و النحاسية . تم اجراء تحليل بالاشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لتحديد البنية الكيميائية لهذه المركبات المعقدة **الكلمات المفتاحية:** 2-امينوبيريدين المركبات المعقدة, الليكاندات , معادن انتقالية,
