

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MÉMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

Présentée par

ZIZI Imane

Sujet

Synthèses des complexes à base des 2-aminopyridines et du cuivre

Soutenu le 23/06/2016, devant le Jury composé de :

Président : Mm EL-KORSO Sanaa

MCA à l'Université de Tlemcen

Encadreur : Mm KIBOU Zahira

MCB au Centre Universitaire d'Ain Témouchent

Examineurs : Mr ZIANI-CHERIF Chewki

Professeur à l'Université de Tlemcen

Mm Benmeddah Amel

MCB à l'Université de Sidi Bel Abbas

Dédicace

Dieu je te remercie.....

Aux êtres les plus chers au monde ma mère et mon père pour leurs

Encouragement, tendresse, amour et soutien durant mes études

A mes frères et mes sœurs et leurs enfants

A mes amis de promotion de master chimie organique

A tous ceux qui m'ont aidés et encouragés durant mes années d'études.

Merci

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université Abou Baker Belkaïd, Tlemcen.

Tous d'abord je tiens à remercier tout particulièrement Madame KIBOU Zahira épouse BELHADJ, Maître de conférence B au centre universitaire d'Ain Témouchent, pour son encadrement et son soutien moral et ses conseils.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur le directeur du laboratoire CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en chimie organique et pour ses encouragements et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à terme ce travail.

J'exprime également, toute ma reconnaissance à Madame EL-KORSO Sanaa, Maître de conférence A, à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur ZIANI-CHERIF Chewki, Professeur à l'Université de Tlemcen pour son aide durant ces deux années de master et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Toute ma gratitude revient à Melle BENMEDDAH Amel, Maître de Conférence B à l'université de Sidi Bel Abbes pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier tous les enseignants qui ont assurés ma formation de master et je remercie également notre équipe de laboratoire.

Je remercie également ma sœur Madame ZIZI Zahia, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes pour son aide et ses encouragements pour réaliser ce mémoire.

Je tien à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leur bonne humeur, leur gentillesse et l'ambiance joyeuse mise au laboratoire.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes du laboratoire de catalyse et Synthèse en Chimie Organique, particulièrement, Monsieur Benabdallah Mohammed, Melle Belhadj Fatima et Melle Nouali Fatiha pour leurs conseils et leurs aides constantes pour la réalisation de ce travail.

Mes dernières pensées se tournent évidemment vers ma famille et mes proches et mes très chers parents pour leur patience, leur soutien, leur amour durant mes années d'études.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
<i>I.1. Les 2-Aminopyridines</i>	2
<i>I.1.1. Introduction</i>	2
<i>I.1.2. Les propriétés biologiques des dérivés des 2-aminopyridines</i>	2
<i>I.1.3. Synthèses décrites en littérature des 2-aminopyridines</i>	3
<i>I.2. Les complexes</i>	4
<i>I.2.1. Introduction</i>	4
<i>1.2.2. Classification des complexes</i>	5
<i>1.2.3. Synthèses décrites en littérature des complexes à base des 2-aminopyridine</i>	5
<i>I.3. Le cuivre</i>	7
<i>I.3.1. Généralité</i>	7
<i>I.3.2. Les complexes métalliques décrites en littérature à base de cuivre</i>	8
<i>I.4. Conclusion</i>	10
Chapitre II : Résultats et discussion	
<i>II.1. Synthèse des 2-aminopyridines en utilisant l'énaminonitrile</i>	12
<i>II.1.1. Synthèse de l'alcène</i>	12
<i>a. Résultats expérimentaux</i>	13
<i>b. Mécanisme de la réaction de Knoevenagel</i>	13
<i>II.1.2. Synthèse d'énaminonitrile</i>	14
<i>a. Résultats expérimentaux</i>	14
<i>b. Mécanisme de formation des énamionitriles</i>	14
<i>II.1.3. La cyclisation</i>	15
<i>a. Résultats expérimentaux</i>	15
<i>b. Mécanisme de la cyclisation</i>	16
<i>II.2. Synthèse et caractérisation des complexes à base des 2-aminopyridines et du cuivre</i>	17

<i>II.2.1. Synthèse et résultats</i>	17
<i>II.2.2. Propriétés des complexes</i>	18
<i>a. Stabilité</i>	18
<i>b. Solubilité</i>	18
<i>II.2.3. Caractérisation des complexes par méthodes spectroscopiques</i>	19
<i>a. Spectrométrie Infrarouge</i>	19
<i>b. Spectrométrie UV-Visible</i>	20
<i>II.3. Conclusion</i>	21
Chapitre III : Partie expérimentale	
<i>III.1. Matériel et méthodes</i>	22
<i>III.2. Synthèse des 2-aminopyridines</i>	23
<i>III.2.1. Préparation du 2-(1-phényléthylidène)malononitrile</i>	23
<i>III.2.2. Préparation du (3-(diméthyllamino)-1-phénylallylidène)malononitrile</i>	24
<i>III.2.3. Préparation du 2-(hexylamino)-4-phénylnicotinonitrile</i>	24
<i>III.2.4. Préparation du 2-(cyclohexylamino)-4-phénylnicotinonitrile</i>	25
<i>III.2.5. Préparation du 2-(butylamino)-4-phénylnicotinonitrile</i>	26
<i>III.2.6. Préparation du 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile</i>	27
<i>III.3. Synthèse des complexes</i>	28
<i>III.3.1. Synthèse du complexe à base de 2-(hexylamino)-4-phénylnicotinonitrile et de cuivre</i>	28
<i>III.3.2. Synthèse du complexe à base de 2-(cyclohexylamino) -4-phénylnicotinonitrile</i>	29
<i>III.3.3. Synthèse du complexe à base de 2-(butylamino)-4-phénylnicotinonitrile</i>	30
<i>III.3.4. Synthèse du complexe à base de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine -3-carbonitrile</i>	30
Conclusion générale	32
Références bibliographiques	33

Abréviations

Unités :

eq : Equivalent.

mL : Millilitre.

mol : Mole.

mmoles : Millimoles.

nm : Nanomètre.

h : Heure.

°C : Degré Celsius.

% : Pourcentage.

cm : Centimètre.

Techniques :

T.a: Température ambiante .

UV : Ultra-violet.

IR : Infra-rouge.

S.S : Sans solvant.

R_f : Retention Factor.

Chimiques :

NH₄OAc : Acétate d'ammonium.

DMFDMA : Le diméthylformamide diméthylacétal.

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Ch : A chaud.

S : Soluble.

Ins : Insoluble.

B⁻ : Base.

L :Ligand.

2-hex.amino-4-ph : 2-(hexylamino)-4-phénylnicotinonitrile.

2-C.hex.amino-4-Ph : 2-(cyclohexylamino)-4-phénylnicotinonitrile.

2-but.amino-4-ph : 2-(butylamino)-4-phénylnicotinonitrile.

2-ben.amino-4-ph : 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile.

THF : Tétrahydrofurane.

AcOEt : Acétate d'éthyle.

Et₂O : Ether diéthylique.

F : A froid.

P.S : Peu soluble.

Cpx :Complexes.

Me :Méthyle.

Et : Ethyle.

I. INTRODUCTION

La chimie de coordination est une discipline qui fait l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique.

Durant ces quarante dernières années, un grand intérêt a été porté aux ligands contenant les atomes d'azote, ainsi qu'à leurs complexes de métaux de transition. Ces ligands peuvent se présenter sous différents types ayant des sites coordinats de nature variée qui peuvent donner divers complexes de coordination.

La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'atome d'azote des ligands qui donne un accès à des composés organiques possédant des groupes coordonnant variables telle-que les fonctions amines.

Les « 2-aminopyridines », représentent une classe de composés pharmaceutiques, ayant un large éventail d'activités biologiques. L'importance biologique du cycle 2-aminopyridine, gravite autour de sa capacité à se lier aux métaux de transition comme ligands.

II.PRESENTATION DU SUJET

Au Laboratoire, notre équipe de recherche s'intéresse aux hétérocycles azotés, soit du point de vue synthèse, soit du point de vue applications. Combinant les acquis de notre équipe concernant la synthèse des hétérocycles azotés et l'intérêt croissant des 2-aminopyridines, nous avons choisi d'intégrer ces hétérocycles dans une nouvelle thématique : la chimie de coordination.

Dans ce travail, les 2-aminopyridines sont utilisés comme des ligands principaux pour la préparation de nouveaux complexes de coordination.

Ce travail se divise en trois grandes parties :

1. La synthèse des ligands « 2-aminopyridines »
2. Préparation des complexes de coordination vis-à-vis du cuivre
3. Caractérisation des complexes synthétisés

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Les 2-Aminopyridines :

I.1.1. Introduction :

La chimie des hétérocycles est un domaine vaste et important de la chimie organique. Un grand nombre de molécules biologiques dérivé d'hétérocycles et plusieurs composés d'importance pharmacologique ont pour structure de base les hétérocycles. Dans ce contexte et depuis quelques années, une des activités de notre équipe est consacrée au développement de nouvelles méthodologies de synthèse des hétérocycles azotés notamment les 2-aminopyridines (**Figure 1**).

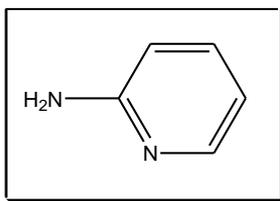


Figure 1 : Structure générale des 2-aminopyridines

Les 2-aminopyridines sont des hétérocycles aromatiques appartenant à la famille des amidines hétérocycliques. Ces molécules forment une classe intéressante pour les chimistes en raison de leurs différentes activités biologiques. De plus, elles ont été utilisées comme des ligands dans la chimie de coordination qui peuvent réagir avec les métaux de transition pour donner des complexes de coordination stables.

I.1.2. Les propriétés biologiques des dérivés des 2-aminopyridines :

Les 2-aminopyridines possèdent des propriétés thérapeutiques très variées. Une classe de famille importante est la famille des 3-cyano-2-aminopyridines. Ces produits présentent des activités antibactériennes¹, anti-inflammatoires et analgésiques², antifongiques³ et une activité inhibitrice des enzymes NO-Synthases⁴ (**Figure 2**).

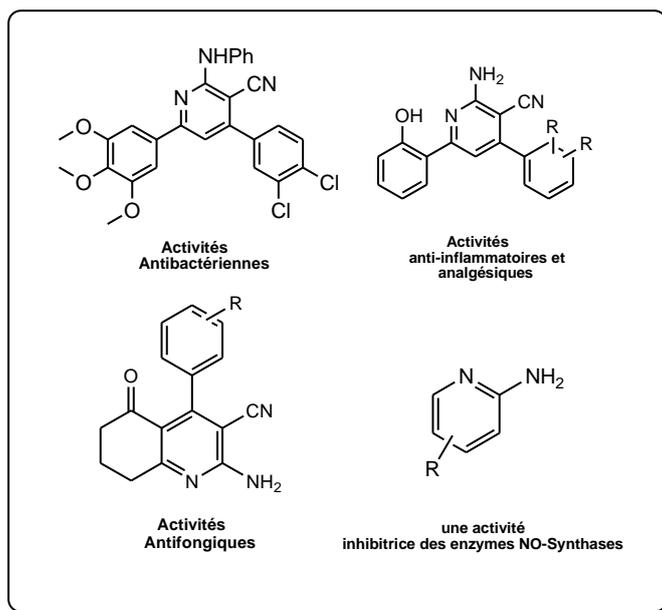


Figure 2 : Exemples d'activités biologiques

I.1.3. Synthèses décrites en littérature des 2-aminopyridines:

En raison de l'intérêt biologique des dérivés des 2-aminopyridines, il existe un nombre important de méthodes de synthèse décrites en littérature. Nous décrivons dans cette partie les travaux les plus récents de notre équipe de recherche.

En **2013**, une nouvelle voie de synthèse a été développée au niveau de notre laboratoire par CHEIKH et coll⁵, pour la synthèse des motifs 2-aminopyridines à partir des énaminolactones. Les rendements de cette voie de synthèse sont excellents (**Schéma 1**).

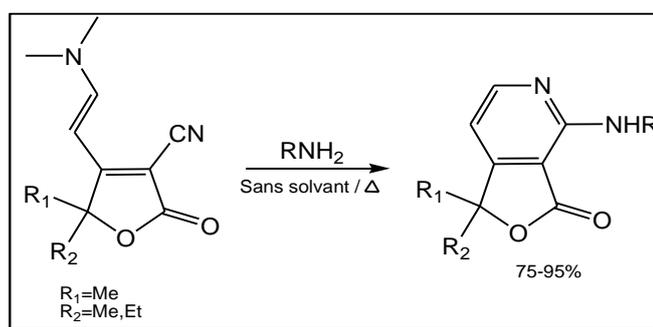


Schéma 1 : Synthèse de CHEIKH et coll.

Dans la même année, une autre synthèse a été développée par notre équipe, celle de KIBOU et coll⁶, en faisant réagir les énaminoitriles avec des

amines primaires. Les produits désirés sont obtenus avec des bons rendements (**Schéma 2**).

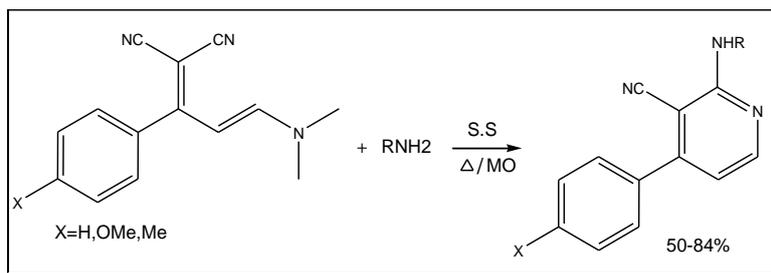


Schéma 2: Synthèse de KIBOU et coll.

En **2015**, BELHADJ et coll⁷ 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 (**Schéma 3**).

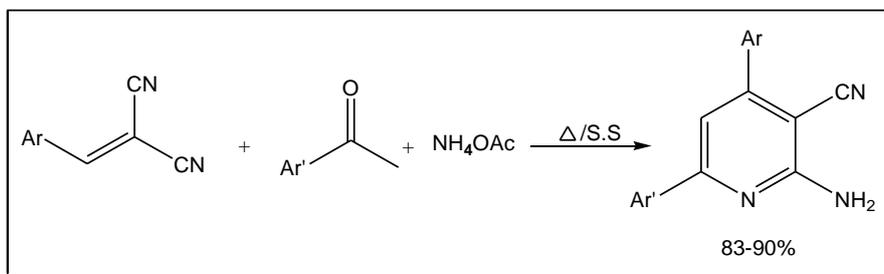


Schéma 3: Synthèse de BELHADJ et coll.

En **2016**, KIBOU et coll⁸ ont préparé une nouvelle série de chroménopyridines par addition nucléophile d'amines primaires sur la 3-cyano-4-énamincoumarine (**Schéma 4**).

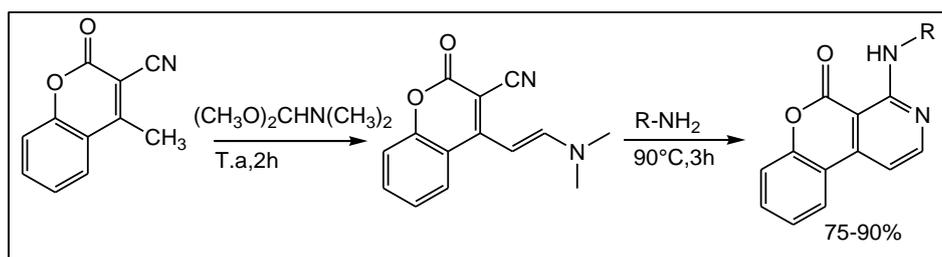


Schéma 4: Synthèse de KIBOU et coll.

I. 2. Les complexes :

I. 2.1. Introduction :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés **ligands**.

Les propriétés chimiques de l'assemblage dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de **Complexation**⁹. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

I. 2. 2. Classification des complexes :

La classification des complexes⁹ se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont donnés dans la figure 3, sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) (**Figure 3**).

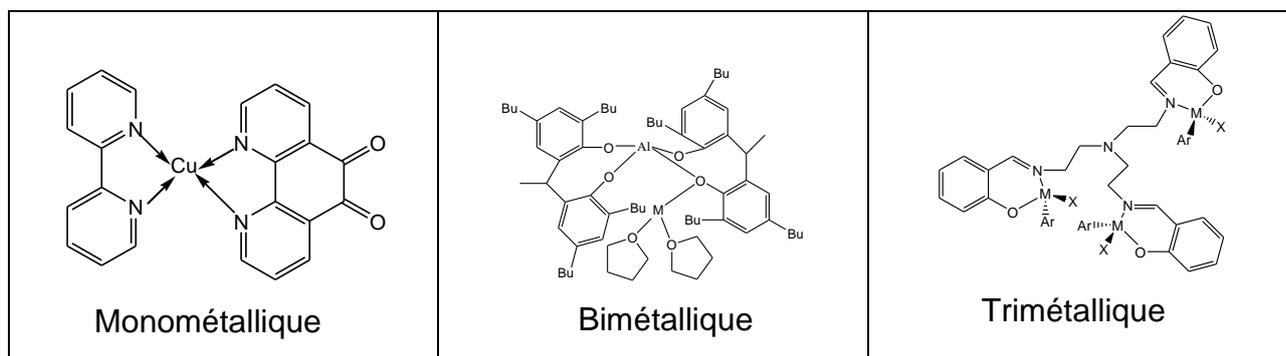


Figure 3 : Exemples de complexes métalliques

I.2.3. Synthèses décrites en littérature des complexes à base de 2-aminopyridines :

La chimie de coordination de cette famille de ligands est très exploitée avec les métaux de transition car les deux paires d'électrons libres des deux atomes d'azote constituent un excellent ligand bidenté (**Figure 4**).

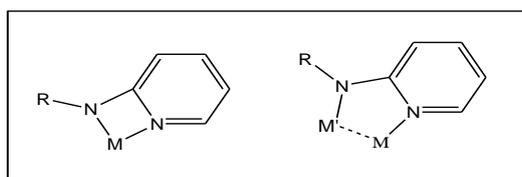


Figure 4 : Mode de complexation.

En **2010**, P. A. KULKARNI et coll¹⁰ a publié une nouvelle synthèse des complexes à base des 2-aminopyridines. Le ligand **(a)** (base de Schiff) et son complexe ont une large variété d'applications dans le domaine biologique, analytique et pharmacologique (**Schéma 5**).

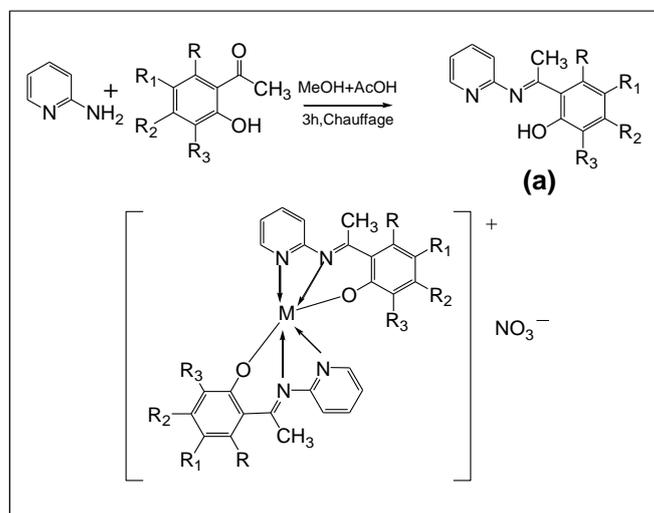


Schéma 5: Synthèse des Complexes par KULKARNI et coll.

En **2012**, des nouveaux complexes ont été préparés, pour leurs activités antibactérienne, par GLADIOLA et coll¹¹. Ils ont utilisé le cuivre comme métal de complexation (**Schéma 6**).

Le ligand **(b)** de ce complexe préparé par la réaction entre le 2-hydroxybenzaldéhyde et le 2-aminopyridine. Ils ont obtenu un rendement de 85 %.

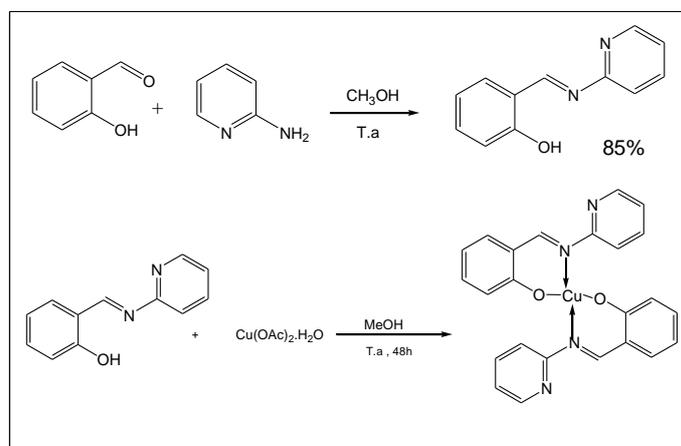


Schéma 6: Synthèse de complexe par GLADIOLA et coll.

En 2014, HOLZHACKER et coll¹² ont préparé des complexes à base de ligands N-diisopropylphosphino-2-aminopyridine en utilisant le fer comme métal (**Schéma 7**).

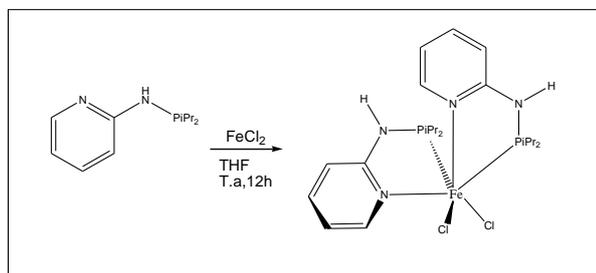


Schéma 7 : Synthèse de Complexe par Christian HOLZHACKER et coll.

La même année, Al-JIBORI¹³ a préparé un nouveau type de complexes à base des 2-aminopyridines (**Schéma 8**).

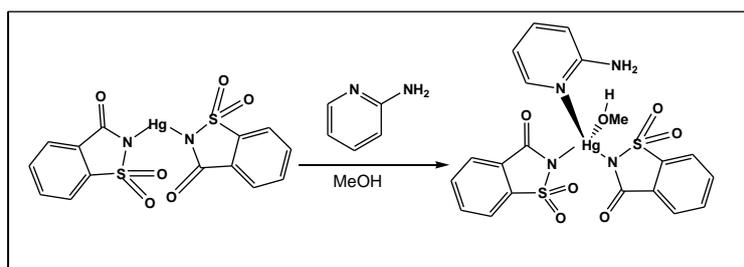


Schéma 8 : Synthèse de Complexe par Al-JIBORI

I. 3. Le cuivre :

I. 3.1. Généralité :

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe « $3d^{10}4s^1$ » il appartient au groupe (**IB**) de la classification périodique des éléments. Il se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation: **+I** et **+II**. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique

La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique « d^{10} » produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di- et trivalents possédant une

géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique¹⁴, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois trigonal avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La Stabilité relative des complexes de cuivre(I) et de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

L'ion cuivre(II) est un ion biologiquement actif et essentiel, possédant un potentiel redox positif lui permettant la participation aux transports de réactions biologiques. 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-inflammatoires.

I.3 .2. Les complexes métalliques décrits en littérature à base de cuivre:

La majorité des complexes métalliques à base de cuivre ont été examinés pour des activités antibactériennes et antifongiques¹⁵. Parmi les travaux décrits en littérature, nous décrivons dans la partie suivante quelques synthèses des complexes à base de cuivre avec différents hétérocycles.

En **1980**, une synthèse des complexes¹⁶ de cuivre (**+II**) à base de composés tridentés différemment substitués C8-C11 a été réalisée. La réaction des ligands tridentés avec les sels de cuivre (**+II**) $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, CH_3COO^- , Cl^-) conduit à la formation des complexes correspondants (**Schéma 9**).

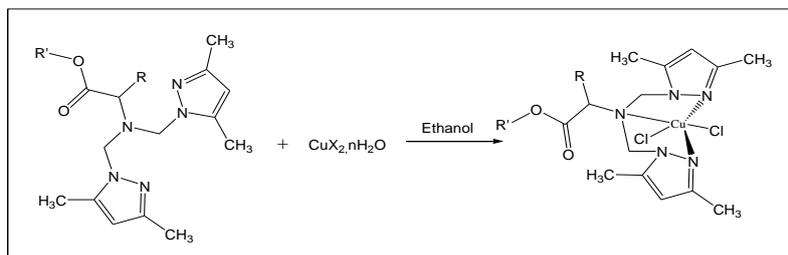


Schéma 9 : Synthèse des Complexes à base de composés tridentés.

En **1997**, des nouveaux complexes à base de cuivre ont été synthétisés par l'équipe de RICHARD et coll¹⁷. Ils ont réalisé cette synthèse à température ambiante. Après 24h des monocristaux transparents de couleur verte sont formés (**Schéma10**).

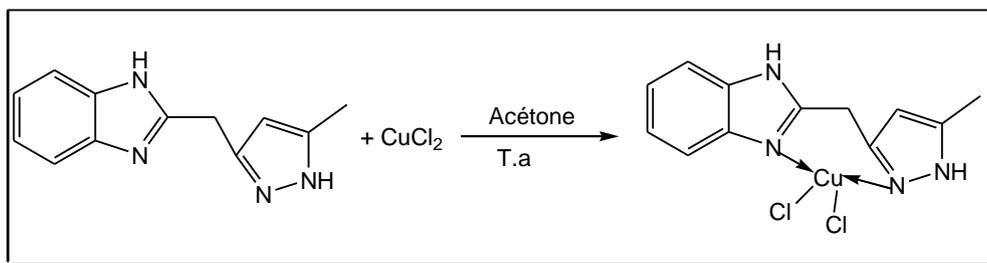


Schéma 10 : Synthèse des complexes par RICHARD et coll.

En **2012**, l'équipe de ROSU¹⁸ a préparé le ligand (base de schiff) par un mélange équimolaire de 1-phényl-2,3-diméthyl-4-amino-3-pyrazolin-5-one et 1H-indole-3-carboxaldéhyde dans l'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant deux heures, ensuite les complexes ont été préparés par la réaction directe entre le ligand et le sel correspondant (CuCl_2) (**Schéma 11**).

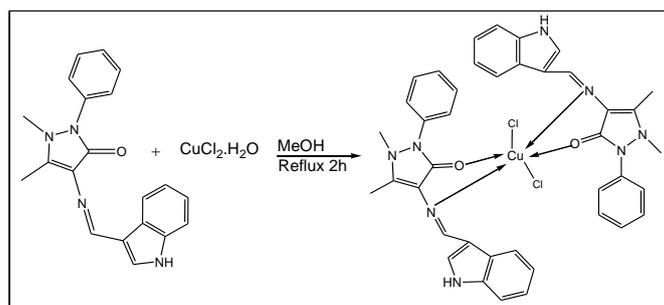


Schéma 11: Synthèse de Complexe par ROSU et coll.

Dans la même année, un autre ligand base de Schiff (tétradenté N, N'-bis(1-naphthaldimine)-ophénylènediamine) (**c**), a été préparé par MOKHLES et ses collaborateurs¹⁹ à partir de la condensation de deux équivalents de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde avec un équivalent de benzène-1,2-diamine au reflux de l'éthanol pendant deux heures.

Le complexe correspondant a été préparé à partir de ces ligands et le CuCl_2 dans l'éthanol (rapport molaire de 1:1) (**Schéma 12**).

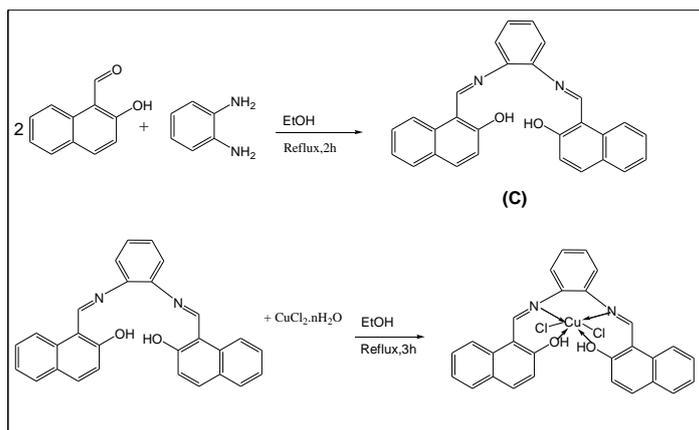


Schéma 12 : Synthèse de Complexe par MOKHLES et coll.

I. 4. Conclusion :

Ce chapitre résume une partie de recherche bibliographique qui donne les stratégies de synthèses des 2-aminopyridines de notre équipe de recherche. De plus cette étude donne des travaux décrits en littérature pour d'autres familles de ligands et leurs complexes de coordination avec les métaux de transition notamment le cuivre.

CHAPITRE II :
RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. SYNTHÈSE DES 2-AMINOPYRIDINES EN UTILISANT L'ÉNAMINONITRILE

Cette méthode consiste à utiliser l'énaminonitrile comme précurseur principal.

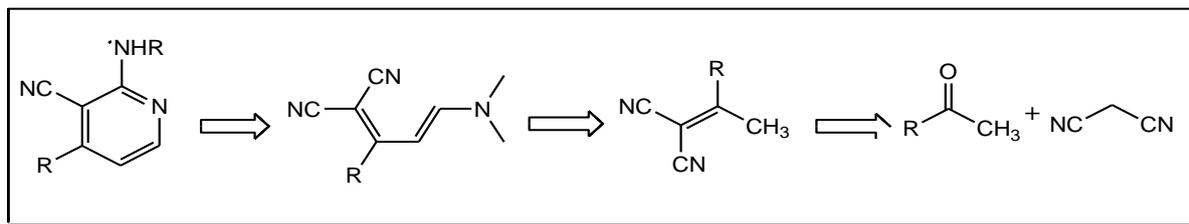


Schéma rétro-synthétique

Ce schéma rétro-synthétique passe par 3 étapes pour l'obtention des 2-aminopyridines :

- Synthèse d'alcène par une condensation de Knoevenagel entre le malononitrile et l'acétophénone.
- Synthèse d'énaminonitriles par une condensation de l'alcène avec le diméthylformamide diméthylacétal.
- Cyclisation par l'addition des amines primaires pour préparer les 2-aminopyridines correspondants.

II.1.1. Synthèse de l'alcène 1 :

L'une des méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour la préparation des alcènes est la réaction de Knoevenagel.

De notre côté, nous avons synthétisé l'alcène par une condensation de Knoevenagel entre l'acétophénone et le malononitrile en présence de l'acétate d'ammonium. La réaction se fait sans solvant à température de 70°C pendant 3 heures (Schéma 1).

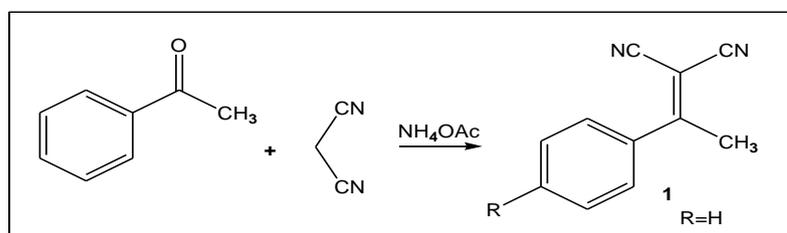
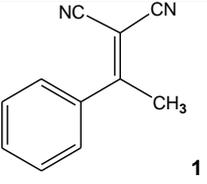


Schéma 1 : Synthèse d'alcène 1

a) Résultats expérimentaux :

Les résultats expérimentaux obtenus par cette réaction sont dans le **tableau 1** :

Produit	R _f (Hexane/AcOEt) (80/20)	Rendement	Point de fusion
	R _f =0,71	70 %	94 °C

L'analyse IR confirme bien la formation de l'alcène **1**. Le spectre IR de produit **1** montre une bande à 1584 cm⁻¹ assignée à l'alcène. L'apparition de cette bande suggère l'existence d'une liaison C=C. Ce spectre présente également une bande intense centrée à 2226 cm⁻¹ qui indique l'existence d'une liaison CN.

b) Mécanisme de la réaction de Knoevenagel :

Ce mécanisme (Schéma 2) commence par la formation du carbanion puis une condensation de ce dernier sur le carbonyle :

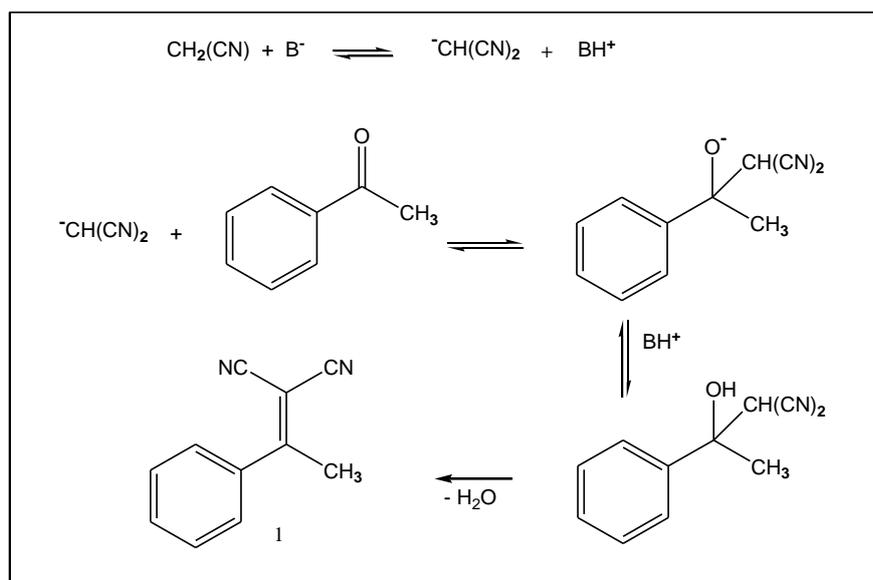


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de Knoevenagel.

II.1.2. Synthèse d'énaminonitrile 2 :

Les énaminonitriles sont de bons synthons pour la synthèse organique. Elles sont utilisées pour la préparation de divers hétérocycles.

L'énaminonitrile est obtenue par une simple condensation de l'alcène **1** avec le diméthylformamide diméthylacétal. La réaction se fait sans solvant à température ambiante pendant 24 heures (Schéma 3).

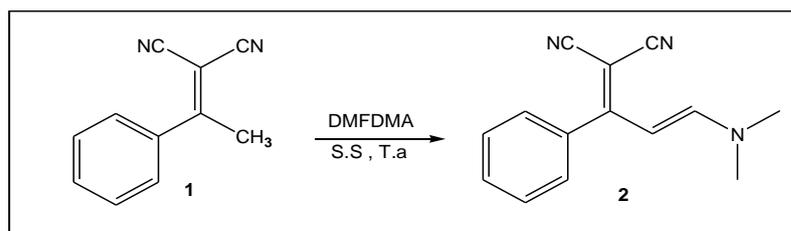
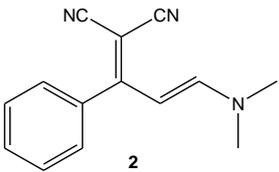


Schéma 3 : Synthèse d'énaminonitrile 2

a) Résultats expérimentaux :

Tableau 2 : Les résultats expérimentaux obtenus.

Produit	R _f (Hexane/AcOEt) (80/20)	Rendement	Point de fusion
	R _f = 0,66	70%	140 °C

L'analyse de spectre IR du produit **2** confirme une bande intense à 1547 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ indique l'existence d'une liaison C=C aromatique et C=C alcène. Ce spectre présente également une bande du CN à 2365 cm⁻¹ et l'apparition d'une bande à 1107 cm⁻¹ suggère l'existence d'une liaison C-N.

b) Mécanisme de formation des énaminonitriles :

La formation d'ion iminium ensuite l'addition du groupe méthyle d'arylmalononitrile sur la double liaison, forme le composé A. Le départ du méthanol donne l'énaminonitrile **2**.

Nous proposons le mécanisme suivant (**Schéma 4**) :

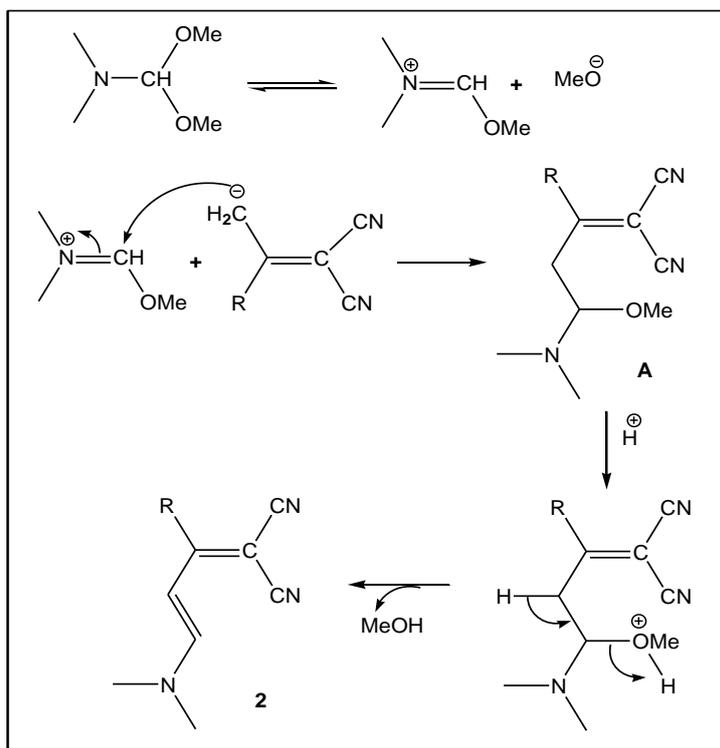


Schéma 4 : Mécanisme de formation des énaminoitriles.

II.1.3. La cyclisation :

Dans le but d'obtenir des hétérocycles « 2-aminopyridines », nous avons additionné des amines primaires sur l'énaminoitriles **2**. Nous avons utilisé quatre types amines primaires : hexylamine, cyclohexylamine, butylamine, et benzylamine. La réaction est portée à température de 90°C pendant 4 heures (Schéma 5).

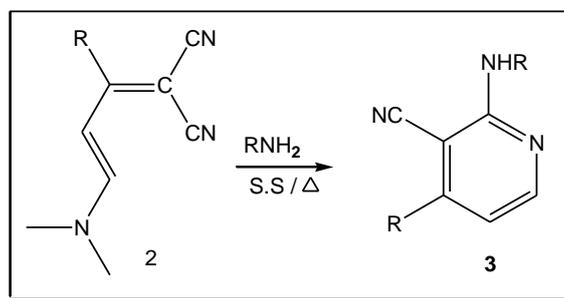
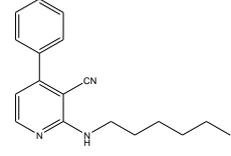
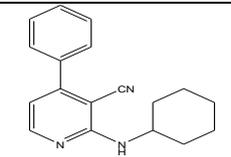
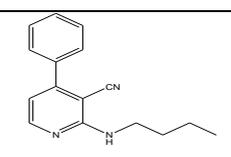
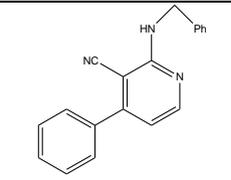


Schéma 5 : Synthèse des 2-aminopyridines.

a) Résultats expérimentaux :

Tableau 3 : Les résultats expérimentaux de la cyclisation.

Produits	R _f (Hexane/AcOEt)(80/20)	Rendements	Point de fusion
 3	0,6	58%	140°C
 4	0,68	64%	120°C
 5	0,57	54%	149°C
 6	0,62	68%	90°C

Les spectres IR des quatre 2-aminopyridines montrent deux bandes moyennes à fortes une à 2200 cm^{-1} et l'autre à 1364 cm^{-1} , 4 bandes à 1500 cm^{-1} , et une autre à 1720 cm^{-1} et aussi a 3500 cm^{-1} attribuées à CN, C-N aromatique, C=C aromatique, C=N, et N-H respectivement.

b) Mécanisme de la cyclisation :

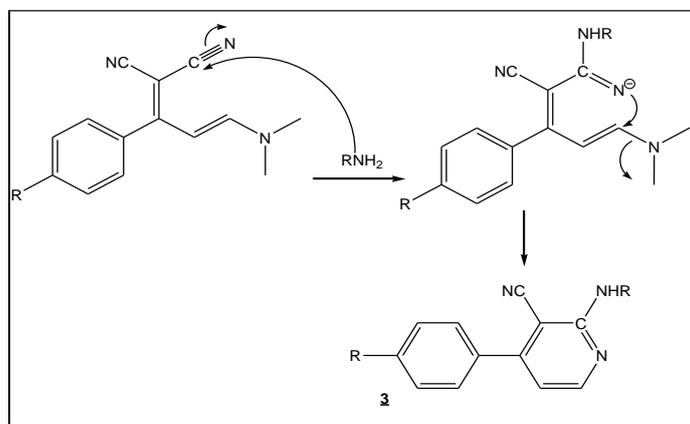


Schéma 6 : Mécanisme de la cyclisation en 2-aminopyridines

La réaction débute par une addition nucléophile du doublet libre d'azote sur la fonction nitrile de l'énaminonitrile suivie par une cyclisation intramoléculaire avec départ d'une molécule de diméthylamine.

II.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES À BASE DES

2-AMINOPYRIDINES ET DU CUIVRE :

II.2.1. Synthèse et Résultats :

Depuis longtemps la chimie des complexes de métaux de transition avec des ligands multi-dentés type « 2-aminopyridine » attire beaucoup d'attention.

De notre côté, nous avons synthétisé de nouveaux complexes en utilisant le Cu(II) comme un métal de complexation. Les complexes Cu(2-aminopyridines)₂ Cl₂ sont obtenus par réaction des ligands 2-aminopyridines avec le sel de cuivre dans l'éthanol (Schéma 7).

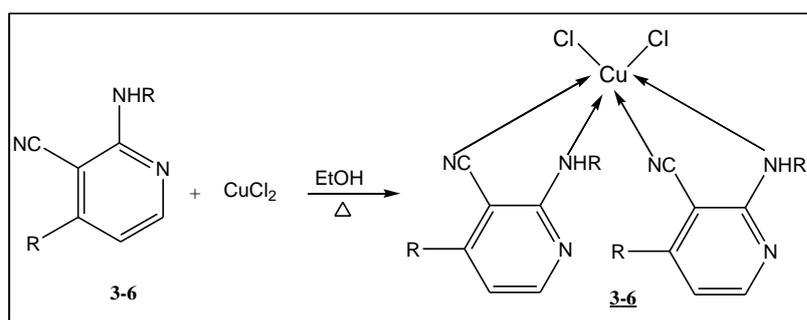


Schéma 7 : Synthèse des complexes de cuivre 3-6

Les résultats expérimentaux des complexes synthétisés sont regroupés dans le tableau 4 .

Tableau 4 : Résultats expérimentaux des complexes 3-6

Complexe	Couleur	Rendement(%)
Cu (2-hex.amino-4-ph) ₂ Cl ₂ 3	Vert	41%
Cu (2-C.hex.amino-4-Ph) ₂ Cl ₂ 4	Vert olive	62%
Cu (2-but.amino-4-ph) ₂ Cl ₂ 5	Vert olive	47%
Cu (2-(ben.amino-4-ph) ₂ Cl ₂ 6	Marron	53%

II.2.2. Propriétés des complexes :

a) Stabilité :

Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante et ne demandent pas de condition particulière de conservation. Leurs points de fusion sont supérieurs à 260°C.

b) Solubilité :

Tous les complexes synthétisés par voie chimique sont caractérisés par une insolubilité dans la majorité des solvants organiques. Ceci suggère que ces complexes ont soit une nature polymérique, soit que les liaisons existant entre le métal et le ligand sont fortes **Tableau 5**.

Tableau 5 : Solubilité des complexes synthétisés .

Cpx	DMSO		Acétone		EtOH		MeOH		Hexane		AcOEt		Chloroform		Et ₂ O	
	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch
3	Ins	P.S	P.S	P.S	Ins	Ins	Ins	Ins	P.S	P.S	Ins	Ins	Ins	P.S	Ins	Ins
4	P.S	S	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	P.S	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
5	Ins	S	P.S	P.S	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
6	S	S	P.S	P.S	Ins	Ins	Ins	S	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S	Ins	Ins

- **Ch** : à chaud , **F** : à froid , **Cpx** :Complexes.

II.2.3. Caractérisation des complexes par méthodes spectroscopiques :

a) Spectrométrie Infrarouge :

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

Tableau 6 : Bandes principales d'absorption IR des complexes et ligands.

ν En cm ⁻¹								
Ligand	ν(CN)	ν(C=N)	ν(NH)	Complexe	ν(CN)	ν(C=N)	ν(NH)	ν(CuN)
3	2200	1700	3334	<u>3</u>	2367	1700	3326	418-599
4	2209	1706	3400	<u>4</u>	2211	1706	3456	418-566
5	2208	1654	3341	<u>5</u>	2207	1654	3287	524
6	2215	1600	3362	<u>6</u>	2350	1600	2993	537

L'étude du spectre IR des complexes dérivés des ligands 2-aminopyridines montre un déplacement positif ou négatif des liaisons CN et NH ce qui implique que le ligand est lié au métal par ces groupements, Cela indique que le ligand est intervenu dans la complexation (Figure 1).

La coordination des ligands au cuivre par l'atome d'azote est caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes dans la zone 418-599 cm⁻¹ dues à la formation des liaisons Cu-N.

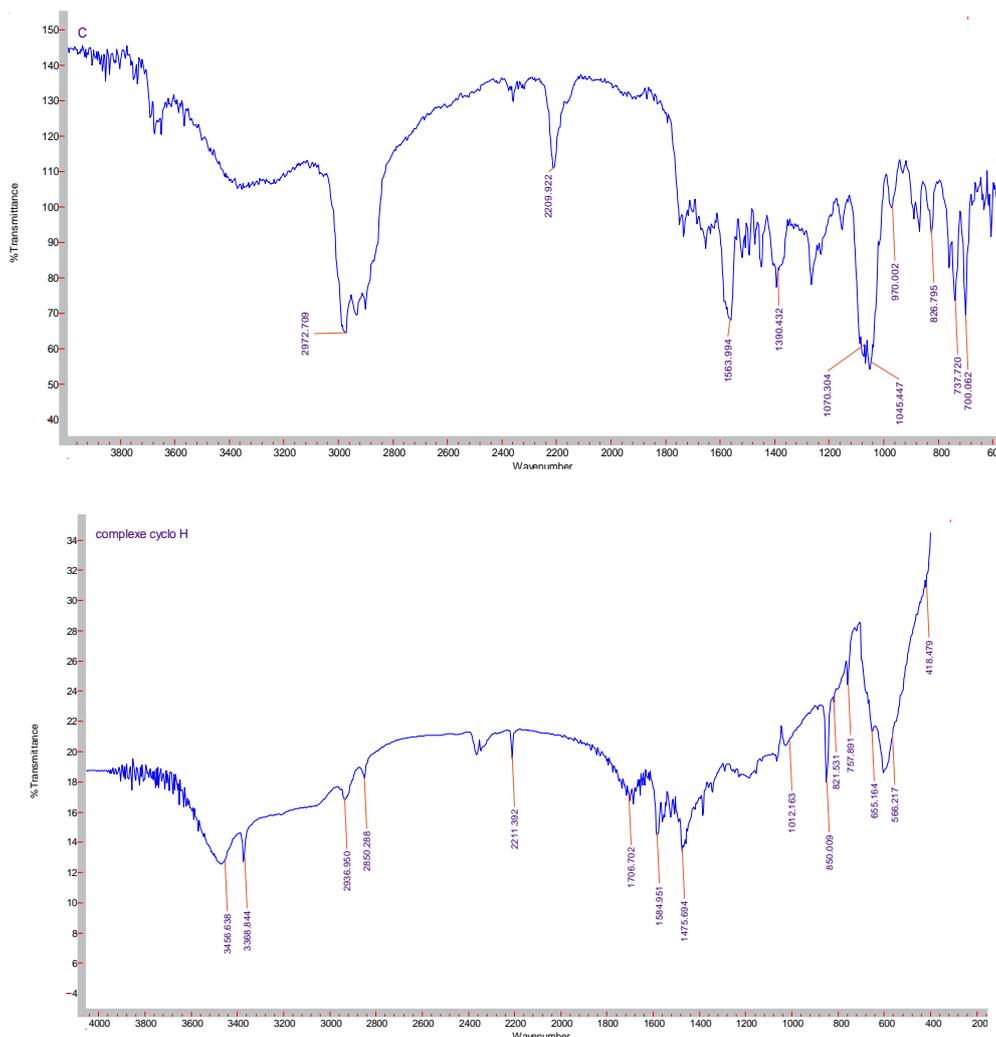


Figure 1 : Exemple Spectre IR de complexe **4** et ligand **4**.

b) Spectrométrie UV-visible :

Le nombre de bandes et leur position dépendent²⁰ :

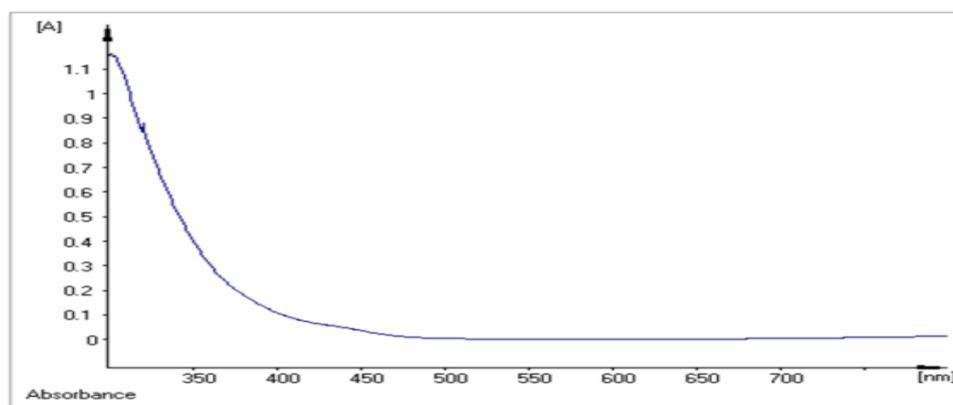
- Du nombre de ligands autour de l'ion métallique.
- De la nature des ligands.
- De la géométrie du complexe.

De manière générale, les spectres des composés de cuivre (II) ne présentent qu'une seule bande caractéristique dans le domaine du visible. Le spectre électronique (Figure 2) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand 2-C.hex.amino-4-Ph, à l'état liquide dans le DMSO, présente un ensemble des bandes.

Tableau 7 : Bandes principales du spectre électronique du complexe **4**

La bande	La transition	Référence
250nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	20
275nm(Large)	d-d	20
340nm	Cu-L	20

L'analyse de ces bandes démontre la géométrie de ce complexe. D'après la littérature²¹ ces longueurs d'ondes 250nm ,275nm, 340nm qui correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, d-d, Cu-L, confirme la géométrie octaédrique.

**Figure 2** : Spectres électroniques du complexe **4**

II.3. Conclusion :

Les analyses IR et UV-visible nous ont donné une idée que nous avons bien obtenu de nouveaux complexes à base de cuivre, mais d'autres analyses sont indispensables pour confirmer la formation et la structure de nos complexes (les rayon-X).

CHAPITRE III :
PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.MATERIELS ET METHODES

III.1.1.Température de fusion:

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Bank kofler HEIZBANK type WME 50-250°C et ne sont pas corrigées.

III.1.2 La chromatographie sur couche mince:

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

III.1.3. Chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne a été effectuée en préparant la colonne par tassement d'une suspension de gel de silice Merck 60 (40-63 μm).

III.1.4.Infrarouge:

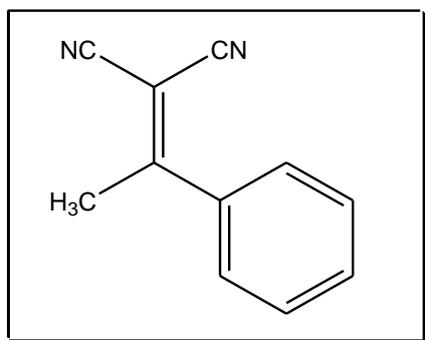
Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

III.1.5.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.

III.2. SYNTHÈSE DES 2-AMINOPYRIDINES

III.2.1. Préparation du 2-(1-phényléthylidène)malononitrile **1** :



1

Dans un ballon de 25 ml muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté sont introduits : (2,4 g ; $2 \cdot 10^{-2}$ mol) d'acétophénone, (1,32g ; $2 \cdot 10^{-2}$ mol) de malononitrile, (1.54 g ; $2 \cdot 10^{-2}$ mol) de l'acétate d'ammonium et quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange réactionnel est chauffé à 70 °C. Après refroidissement, (40 ml) de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique obtenue est lavée avec de l'eau et ensuite avec une solution saturée en NaCl (40 ml) Séchée avec un desséchant, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après cristallisation dans l'éther diéthylique, le **2-(1-phényléthylidène) malononitrile 1** est obtenu avec un bon rendement.

Formule brute : $C_{11}H_8N_2$

Masse molaire : 168,19 g.mol⁻¹

Rendement : 70 %

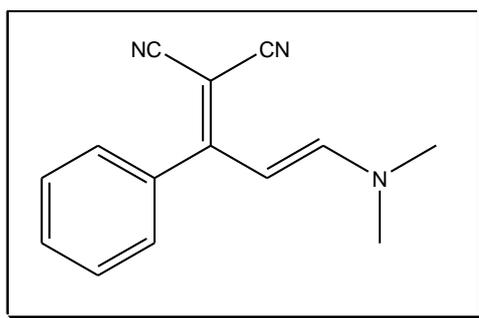
Aspect : Solide jaune

Point de fusion : 94°C

Rf : 0,7 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR ν_{max} cm⁻¹ : 1584 (C=C), 2226 (CN).

III.2.2. Préparation du (3-(diméthylamino)-1-phénylallylidène) malononitrile 2:



2

Dans un ballon de 25 ml muni d'un barreau aimanté sont introduits (1,68g ; 10 mmol) de 2-(1-phényléthylidène) malononitrile **1** et (1,19 g ; 10 mmol) du DMF acétal. L'ensemble est agité à température ambiante sans solvant pendant 24 heures. La solution prend une coloration violette plus en plus foncée. Après un lavage avec l'éther diéthylique. Le **(3-(diméthylamino)-1-phénylallylidène) malononitrile 2** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un excellent rendement.

Formule brute : C₁₄H₁₃N₃

Masse molaire : 223,27 g.mol⁻¹

Rendement : 70 %

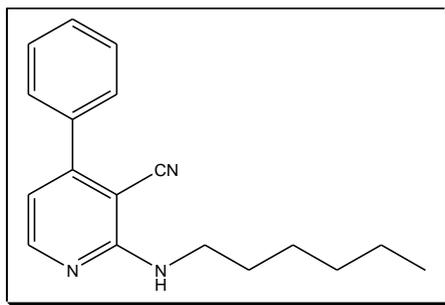
Aspect : Solide vert olive

Point de fusion : 140 °C

R_f = 0,66 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR ν_{\max} cm⁻¹ : 1547 (C=C aromatique), 1600 (C=C), 2365 (CN), 1107 (C-N).

III.2.3. Préparation du 2-(hexylamino)-4-phénylnicotinonitrile 3 :

**3**

Dans un ballon de 25 ml muni d'un barreau aimanté, de l'énamionitrile **2** (1 g ; $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol) et d'hexylamine (0,45 g ; $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol) sont introduits. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 3 heures. Après refroidissement, on ajoute le dichlorométhane au mélange réactionnel, la phase organique obtenue lavée avec de l'eau puis avec une solution saturée en NaCl, Séchée avec un desséchant, filtrée puis évaporée sous pression réduite. après une cristallisation avec l'éther diéthylique. Le produit **3** est obtenu avec un moyen rendement.

Formule Brute : $C_{18}H_{21}N_3$

Masse molaire : 279 g.mol⁻¹

Rendement : 58 %

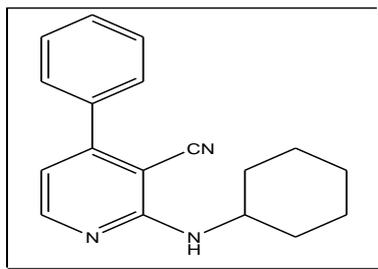
Aspect : Solide blanc

Point de fusion : 140 °C

Rf : 0,6 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR ν_{max} cm⁻¹ : 2200 (CN) ,1700 (C=N), (NH),1240 (C-N),1584 (C=C).

III.2.4. Préparation de 2-(cyclohexylamino)-4-phenylnicotinonitrile **4** :



4

Préparé selon le mode opératoire générale en utilisant (1 g ; $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol) et (0,44 g ; $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol) de cyclohexylamine. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne sur gel de silice en utilisant (Hexane/acétate d'éthyle) (80 /20) comme éluant. Le produit **4** obtenu avec un bon rendement.

Formule brute : $C_{18}H_{19}N_3$

Masse molaire : $277 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rendement : 64 %

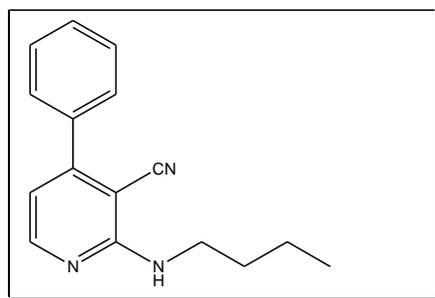
Aspect : Solide jaune

Point de fusion : 120°C

R_f = 0,68 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2209 (CN), 1720 (C=N) 3400 (NH), 1563 (C=C), 1340 (C-N).

III.2.5. Préparation du 2-(butylamino)-4-phenylnicotinonitrile **5**:



5

Préparé selon le mode opératoire générale en utilisant (1,1 g ; $5 \cdot 10^{-3}$ mol) de l'énaminonitrile avec (0,36 g ; $5 \cdot 10^{-3}$) de butylamine on chauffe à 80°C . Le produit **5** obtenu avec un moyen rendement.

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$

Masse molaire : $251,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rendement : 54 %

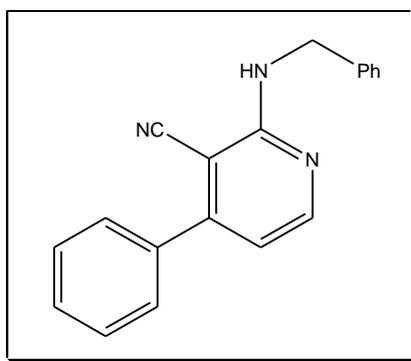
Aspect : Solide blanc

Point de fusion : 149°C

Rf = 0,57 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2208 (CN), 1654 (C=N), 3341 (NH), 1567 (C=C), 1126 (C-N).

III.2.6.préparation de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile **6** :



6

Dans un ballon de 25 ml muni d'un barreau aimanté, de l'énaminonitrile **2** ($1,2 \text{ g}$; $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et de la benzylamine ($0,58 \text{ g}$; $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) sont introduits. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 3 heures. Après refroidissement, on ajoute le dichlorométhane au mélange réactionnel, la phase organique obtenue lavée avec de l'eau puis avec une solution saturée en NaCl, Séchée avec un desséchant, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne sur gel de silice en utilisant (Hexane/acétate d'éthyle) (80 /20) comme éluant. Le produit **6** est obtenu avec un meilleur rendement.

Formule brute : $C_{19}H_{15}N_3$

Masse molaire : $285,34 \text{ g.mol}^{-1}$

Rendement : 68 %

Aspect : Solide jaune

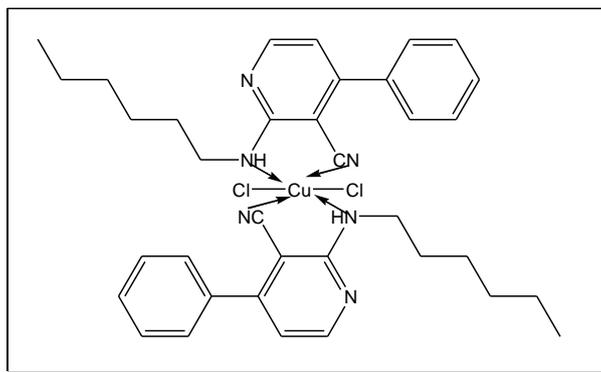
Point de fusion : $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Rf = 0,62 (Hexane/Acétate d'éthyle : 80/20)

IR $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 1580 (C=C), 1130 (C-N), 2215 (CN), 1600 (C=N), 3362 (NH).

III.3. SYNTHÈSES DES COMPLEXES DE CUIVRE :

III.3.1. Synthèse de complexe à base de 2-(hexylamino)-4phénylnicotinonitrile et du cuivre :



3

- **Ligand sur métal (1eq :1eq) :**

Ce complexe est préparé sous agitation à 60°C , en versant goutte à goutte ($0,1 \text{ g}$; $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) de 2-(hexylamino)-4-phénylnicotinonitrile **3** à ($0,4 \text{ g}$; $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 10ml d'éthanol chaud. Du KOH ($0,06 \text{ g}$; $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) est additionnée. Le mélange est porté à la température du reflux durant 2h. La solution verte est laissée à température ambiante pour une cristallisation dans l'éther diéthylique durant 3 jours. Du solide vert a été formé **3**.

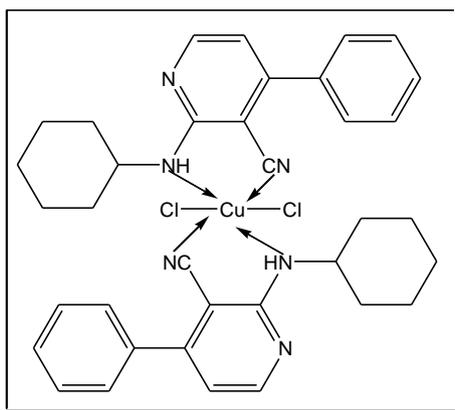
Formule brute : $C_{36}H_{42}Cl_2CuN_6$

Masse molaire : 691 g.mol^{-1}

Rendement : 41 %

Point de fusion : $> 260 \text{ }^\circ\text{C}$

III.3.2. Synthèse de complexe à base de 2-(cyclohexylamino)-4-phenylnicotinonitrile et du cuivre :



4

- **Ligand sur métal (0,5eq:1eq) :**

Ce complexe est préparé par dissolution dans 10 ml d'éthanol de $CuCl_2$ ($0,05\text{g}$; $3,7 \cdot 10^{-4}\text{mol}$), à cette solution sont additionnés ($0,05\text{g}$; $1,8 \cdot 10^{-4}\text{mol}$) de 2-(cyclohexylamino)-4-phenylnicotinonitrile **4** et ($0,06\text{g}$; $1,5 \cdot 10^{-3}\text{mol}$) $NaOH$ dans l'éthanol. Le mélange est laissé sous agitation au reflux pendant 24h. Il se forme un précipité de couleur marron. Ce précipité est filtré puis lavé avec l'éther diéthylique, du solide vert olive a été formé **4**.

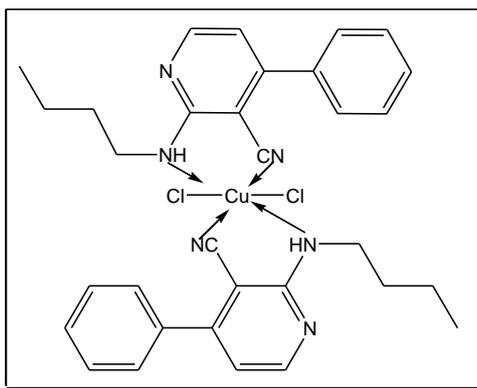
Formule brute : $C_{36}H_{38}Cl_2CuN_6$

Masse molaire : 687 g.mol^{-1}

Rendement : 62 %

Point de fusion : $> 260 \text{ }^\circ\text{C}$

III.3.3. Synthèse de complexe à base de 2-(butylamino)-4-phénylnicotinonitrile :



5

- **Ligand sur métal (1:1) :**

Ce complexe est préparé selon la procédure suivante :

(0,04g ; $3 \cdot 10^{-4}$ mol) de CuCl_2 dissous dans 10ml d'éthanol chaud sont ajoutés (0,07g ; $3 \cdot 10^{-4}$ mol) de 2-(butylamino)-4-phénylnicotinonitrile **5**. (0,06g ; $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol) de NaOH sont ajoutés au mélange réactionnel. Ce dernier est laissé sous agitation pendant 4h un précipité de couleur vert s'est formé après une cristallisation avec l'éther **5**.

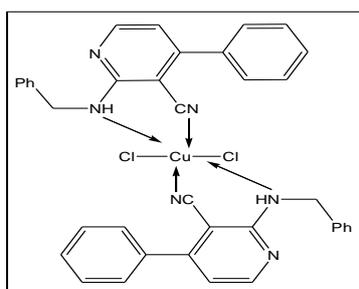
Formule brute : $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{CuN}_6$

Masse molaire : $635,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rendement : 47 %

Point de fusion : $> 260 \text{ }^\circ\text{C}$

III.3.4. Synthèse de complexe à base de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile :



6

- **Ligand sur métal (1:1) :**

Préparé selon le même mode opératoire précédent en utilisant : (0,07 g ; $5,2 \cdot 10^{-4}$ mol) de CuCl_2 et (0,15 g ; $5,2 \cdot 10^{-4}$ mol) de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile **6**.

Formule brute : $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CuN}_6$

Masse molaire : $703,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rendement : 53 %

Point de fusion : $> 260 \text{ }^\circ\text{C}$

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons présenté un travail de chimie de synthèse et de coordination dans le cadre d'une thématique qui ambitionne la mise au point de nouveaux complexes de coordination.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé quatre types d'aminopyridines à partir d'énaminonitrile en respectant les critères de la chimie verte. Les composés isolés ont été caractérisés par la spectroscopie IR et identifiés.

Dans un second temps, nous avons utilisé ces 2-aminopyridines obtenus pour synthétiser une série de nouveaux complexes de cuivre.

Les complexes de cuivre isolés sont des solides stables à l'air libre et à température ambiante, possédant des points de fusion très élevés ($> 260^{\circ}\text{C}$) et insolubles dans la majorité des solvants organiques usuels, confirmant ainsi la grande stabilité de nos complexes.

Les structures des différents complexes synthétisés ont été déterminées sur la base des résultats obtenus par l'analyse UV-Visible et IR. L'étude des spectres IR des complexes a montré que le ligand est coordonné au métal par les deux groupements CN et NH, indiquant ainsi que ces ligands sont bidentés. L'étude par spectrophotométrie d'absorption électronique (UV-Visible) des complexes a permis de proposer une géométrie octaédrique autour du métal.

Le grand succès que la chimie de coordination des 2-aminopyridines a connu, plus particulièrement dans le domaine de la biologie, nous encourage à continuer à travailler sur cet axe en développant une chimie de coordination avec d'autres métaux de transitions.

Références bibliographiques :

1. Alaa, A.-M. ABdel-Aziz; Hussein, I. El-Subbagh; Takehisa, K. *Bioorg. & Med. Chem.* **2005**, *13*, 4929- 4935.
2. Manna, F.; Chimenti, F.; Bolasco, A.; Bizzarri, B.; Filippelli, W.; Filippelli, A.; Gagliardi, L. *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 245- 254.
3. Gholap, A.; Todi, k. ; Shirazi, F. *Bioorg & Med Chem.* **2007**, *15*, 6705- 6715.
4. Kawasaki, M.; Suzuki,Y. ; Terashima, S. *Chem. Lett.* **1984**, 239-242
5. Cheikh, N.; Villemin,D.; Bar, N.; Lohier, J-F.; Choukchou-Braham, N.; Mostefa-Kara, B, Sopkova, J. *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 1234- 1247.
6. KIBOU, Z. *Thèse en doctorat .Université de Tlemcen ; Algérie ; 2013.*
7. Belhadj, F. ; Kibou, Z. ; Cheikh, N. ; Choukchou-Braham, N. ; Villemin, D. ; *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5999-6002.
8. Kibou, Z. ; Cheikh, N. ; Choukchou-Braham, N. ; Villemin, D. ; Lohier, J-F. ; Bar, N. *Tetrahedron.* , **2016**, *72*, 1653-1661.
9. Dar Kebira,F. *Thèse en magister.Université de Tlemcen ; Algérie ; 2013.*
- 10.Mrunalili, M.; Deshpande ; Subhash, B. ; Junne ; Devdatta,V. ; Saraf et Prafullakumar,A. ; Kulkarni.*J. Chem. Pharm*, **2010**, *2(3)* :453-458.
- 11.Gladiola, T.; Maria, C.; Veronica, B. ; Antonia, P.; Gabriela, L.; Carnelia,V. , *Appl.Organometal.Chem.* **2012**, *26*, 356-361.
- 12.Holzhacker, C. ; Maria Jozé, C. ; Adria, G.; Maria Deus,C.; Liliana, P. ; Ferreira ; Kurt, M.; Berthold, S.; Ernst, P. ; Gunter, A.; Karl, K. *Polyhedron.* **2014**, *81*, 45-55.
13. Al-Jibori,S. ; *Polyhedron.* **2014**,*81*,442-449.
14. Vosburg, W.; G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 437- 442.
- 15.Hakimi, M.; Nezhadali, A.; Naemi, A, *E-Journal of Chemistry.* **2008**, *5*, 551- 556.
- 16.Missoum, N. ; *Thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algérie ; 2015.*
- 17.Aide, M.; Herrera; Richard, J. ; Staples ; Sergey, V. ; Alexander,Y. ; Elena,V. *New York*, **2003**, *14*, 222-1095.
- 18.Rosu,T. ; Pahontu,E. ; Ilies,D. ; Georgescu,R. ; Mocanu,M. ; MLeabu ; Shova,S ; Gulea, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *53*, 380-389.
19. Mokhles M. Abd-Elzaher. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2001**, *48*, 564-568.
- 20.Belfilali, I. ; *Thèse en magister .Université Tlemcen.2010.*
- 21.Mokhtari, R. ; *Thèse en magister. Université Tizi-ouzou.2012.*

Résumé

Les ligands azotés présentent une grande activité dans le domaine biologique et pharmacologique, cette activité est plus accentuée quand ces ligands sont liés à des métaux de transition pour donner des complexes stables. Les complexes ainsi obtenus représentent une classe importante de la chimie de coordination.

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de synthétiser les complexes de cuivre (II) à base de 2-aminopyridines. Pour cela, nous avons synthétisé quatre types d'aminopyridines; en respectant les critères de la chimie verte; que nous avons utilisés comme ligands dans la synthèse des nouveaux complexes de cuivre. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques d'analyse. Les spectres IR montrent que tous les ligands sont bidentés et les spectres UV-Visible suggèrent une structure octaédrique pour tous les complexes.

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. وتمثل المركبات الناتجة فئة هامة من الكيمياء التناسقية العمل المحقق في هذا العرض يتبنى كهدف رئيسي تركيب مركبات ليكاندات 2-امينوبيريدين النحاسية لهذا الغرض قمنا بتحضير اربع انواع من هذه الليكاندات مع احترام معايير الكيمياء الخضراء، و قمنا باستعمالها في تحضير انواع جديدة من المركبات المعقدة النحاسية. تم اجراء تحليل بالاشعة تحت الحمراء و الاشعة فوق البنفسجية لتحديد البنية الكيميائية لهذه المركبة المعقدة. أظهرت هذه التحاليل أن كل الليكاندات ثنائية وأطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية توحى ببنية ثمانية السطوح لجميع المركبات.

Abstract

Nitrogen ligands have a high activity in the biological and pharmacological field, this activity is more pronounced when these ligands are bounded to transition metals to give stable complexes. The complexes obtained present an important class of coordination chemistry. In this work we intended to synthesize the copper (II) complexes containing 2-aminopyridine. For this, we synthesized four types of aminopyridines; respecting the criteria of green chemistry; we used as ligands in the synthesis of the novel copper complexes. The resulting complexes were characterized by spectroscopic methods of analysis. IR spectra show that all ligands are bidentate and the UV-Visible spectra suggest an octahedral structure for all complexes.