

Listes des Figures

Figure 1 : Spectre IR du ligand H_4L_A	7
Figure 2 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L_A	9
Figure 3 : Spectre DEPT du ligand H_4L_A	9
Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L_A	9
Figure 5: Diagramme ORTEP du ligand H_4L_A	10
Figure 6 : Liaisons hydrogènes dans le ligand H_4L_A	10
Figure 7 : Spectre IR du ligand H_2L_B	15
Figure 8 : Spectre RMN 1H du ligand H_2L_B	16
Figure 9: Spectre DEPT du ligand H_2L_B	17
Figure 10 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L_C	17
Figure 11 : Spectre IR du ligand H_4L_C	18
Figure 12 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L_C	20
Figure 13 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L_C	20
Figure 14 : Spectre DEPT du ligand H_4L_C	21
Figure 15 : Diagramme ORTEP du ligand H_2L_D	22
Figure 16 : Liaisons hydrogènes dans le ligand H_2L_D	22
Figure 17 : Spectre IR du ligand H_4L_E	25
Figure 18 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L_E	27
Figure 19 : Spectre DEPT du ligand H_4L_E	27
Figure 20 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L_E	27
Figure 21 : Diagramme ORTEP du ligand H_4L_E	28

Figure 22 : Liaisons hydrogènes dans le ligand H_4L_E	28
--	----

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Attributions des spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$	8
Tableau 2 : Données cristallographiques de l'unité asymétrique du monocristal du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$	11
Tableau 3: Les distances inter atomiques (Å) du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$	12
Tableau 4: Les angles entre différentes liaisons ($^\circ$) du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$	13
Tableau 5: Longueurs et angles de liaisons hydrogène dans le ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$	14
Tableau 6 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^1H du ^{13}C du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$	16
Tableau 7 : Attribution des signaux RMN du ^1H et du ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$	19
Tableau 8: Données cristallographiques de l'unité asymétrique du monocristal du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{D}$	23
Tableau 9: Distances inter atomique du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{D}$	24
Tableau 10: Les angles des différentes liaisons ($^\circ$) du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{D}$	24
Tableau 11 : Liaisons hydrogène dans le ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{D}$	25
Tableau 12: Attribution des signaux des spectres RMN du ^1H et du ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$	26
Tableau 13: Données cristallographiques de la maille élémentaire du monocristal du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$	29
Tableau 14 : Distances inter atomique du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$	29
Tableau 15 : Les angles de liaison du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$	30
Tableau 16: Liaisons hydrogène dans le ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$	32

INTRODUCTION

La chimie de coordination organique a connu un développement remarquable durant ces dernières années du fait de l'effet combiné de l'utilisation des métaux de transition dans plusieurs domaines d'activités et le développement des méthodologies de synthèse en chimie organique [1]. La synthèse de ligands fonctionnalisés reste tout de même une composante principale pour la chimie des complexes.

La nécessité d'induire de nouvelles propriétés physiques et/ou chimiques dans les complexes métalliques soulève un intérêt croissant pour les ligands hybrides possédant des atomes donneurs chimiquement différents : « dur » (Oxygène ou Azote) et « mou » (Soufre) [1,2].

L'assemblage de ces différents sites au sein d'un même ligand peut être d'un grand intérêt au niveau de l'élaboration de matériaux complexes. Ces différents sites peuvent se trouver au sein de molécules organiques telles que les carbonohydrzones et thiocarbonohydrzones.

Les thiosémicarbazones sont étudiés pour leur potentiel antitumoral [3] et leurs propriétés antivirales et anti néoplasiques. Ces composés ont également une activité vis-à-vis de la tuberculose, de la trypanosomiase et de la malaria. Contrairement aux thiosémicarbazones, les propriétés biologiques des thiocarbonohydrzones sont peu connues, bien que le 2-acétylpyridine thiocarbonohydrzone déjà rapporté soit examiné comme inhibiteur de HSV-1-ribonucléotide réductase. Les résultats de cet examen sont meilleurs que ceux obtenus avec le dérivé analogue 2-acétylpyridine thiosemicarbazone. Des dérivés

carbonohydrazone et thiocarbonohydrazone avec une variété de cétone insaturée sont également connus pour leurs propriétés cytotoxiques [4].

Dans ce travail, nous avons synthétisé des ligands hybrides :

- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)carbonohydrazone : (H₄L_A).
- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-acétyl pyridinyl)carbonohydrazone : (H₂L_B)
- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)thiocarbonohydrazone : (H₄L_C)
- ❖ bis[(1-benzoyl-3-(méthoxyéthyl)]thiourée : (H₄L_E)
- ❖ Azino-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène) : (H₂L_D)

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces composés sont la Spectroscopie Infra Rouge, la Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du ¹³C et la Diffraction des Rayons X.

A) Partie expérimentale

A-1) Généralités

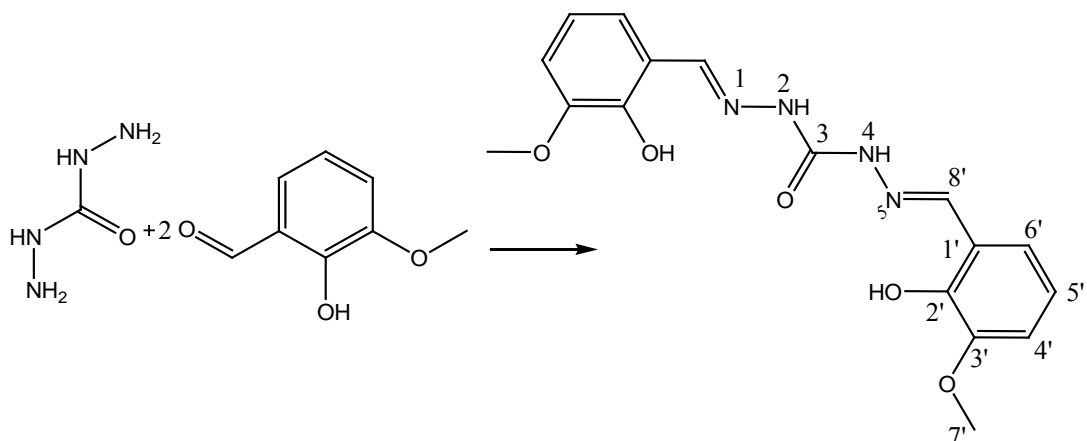
Le carbonohydrazide et le thiocarbonohydrazide proviennent d'Alfa Aesar (Johnson Matthey Company) tandis que les autres cétoprécurseurs proviennent d'Aldrich. Ces réactifs ainsi que le thiocyanate, le chlorure de benzoyle et le 2,2'-(éthylènedioxy) bis (éthylamine) sont utilisés sans aucune autre purification. Les solvants utilisés pour la synthèse, le lavage et la recristallisation de nos composés sont de pureté analytique.

Les spectres RMN (¹H, ¹³C, DEPT 135°) sont enregistrés avec un spectromètre Bruker AM 400 MHz au Laboratoire de Chimie Organique, Département de Chimie Organique (Faculté des Sciences, Université de Vigo, Espagne) et avec un spectromètre de type Bruker 300 MHz à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Les spectres Infra Rouge sont pris dans une pastille KBr à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

A-2) Synthèse des ligands

A-2-1) Préparation de N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)carbonohydrazone : (H₄L_A).



Mode opératoire

1 g (11,11 mmol) de carbonohydraside est mis en suspension dans 10 mL de méthanol. On y ajoute 3,3 g (22,22 mmol) d'ortho-vanilline préalablement dissous dans 10 mL de méthanol. En agitant à température ambiante, le mélange devient davantage trouble après l'addition de deux gouttes d'acide acétique glacial. Il est chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement on récupère le précipité par filtration, on le lave avec (1x5) mL de méthanol avant de le sécher à l'air libre. La solution incolore du filtrat est mise en évaporation lente et donne après vingt quatre heures des cristaux incolores identiques à ceux obtenus après recristallisation du précipité.

Aspect : solide blanc

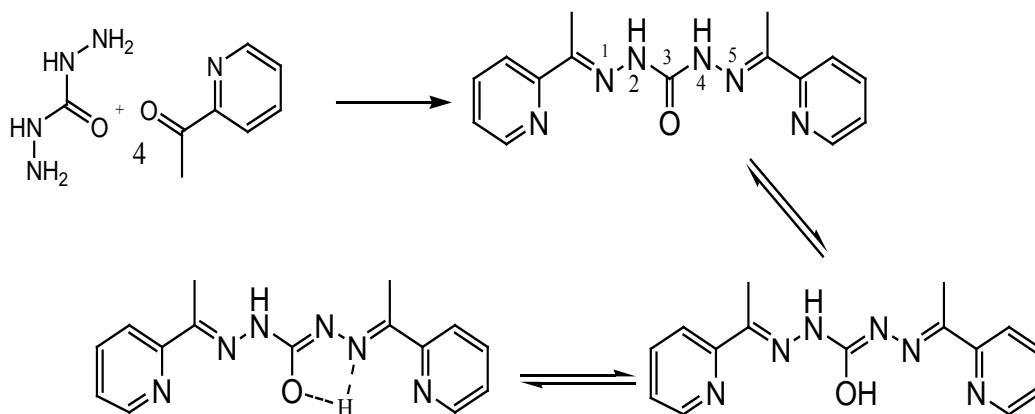
T[°]f = 204 – 206 °C

Masse : 3,78 g soit un rendement de 95,2%

Masse molaire : 358 g/mol

Solubilité : Le produit est soluble dans de l'acétone ainsi que dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)

A-2-2) Préparation du ligand N,N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (H₂L_B)



Mode opératoire

Dans un ballon de 250 mL contenant 20 mL de méthanol, on ajoute 1 g (11,11 mmol) de carbonohydrazide et 5,3 g (44,44 mmol) de 2-acétylpyridine soit un rapport 1:4. On obtient une solution trouble après l'ajout de deux gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange est porté à reflux pendant trois heures. Le milieu réactionnel devenu limpide est filtré à chaud. Un précipité blanc apparaît dans le filtrat après refroidissement. Ce précipité est récupéré par filtration puis lavé avec (2x10) mL de méthanol pour éliminer l'excès de 2-acétylpyridine. Le solide obtenu est séché à l'air libre.

Aspect : solide blanc

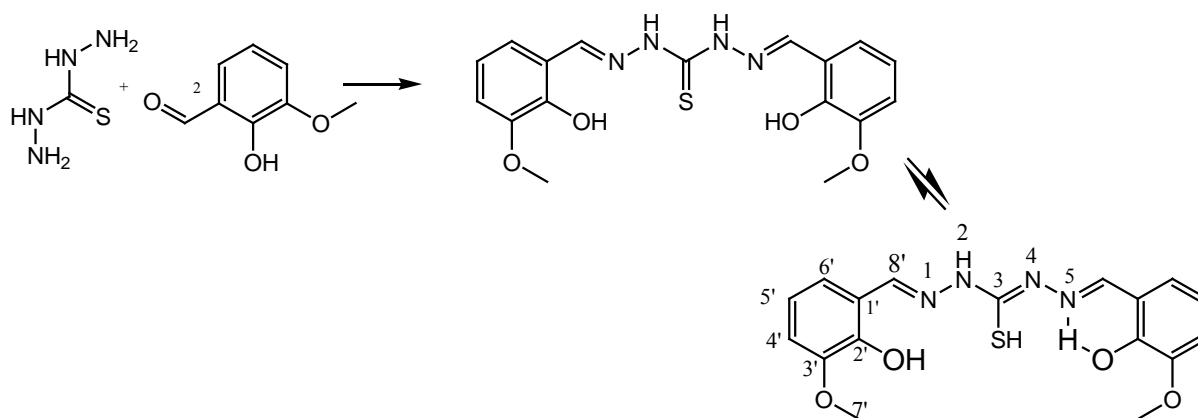
T°f = 192-196 °C

Masse : 2,13 g soit un rendement de 64%

Masse molaire : 296 g/mol

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile (à chaud), le chloroforme (à chaud) et le méthanol (à chaud).

A-2-3) Préparation du ligand N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène) thiocarbonohydrazone (H₄L_C)



Mode opératoire

Dans un ballon de 250 mL contenant 10 mL de méthanol on met en suspension 0,5 g (4,71 mmol) de thiocarbonohydrazide. On y ajoute 1,43 g (9,43 mmol) d'ortho-vanilline préalablement dissous dans 10 mL de méthanol. Deux gouttes d'acide acétique glacial sont ajoutées à ce mélange qui ensuite est chauffé à reflux pendant deux heures. Il se forme un précipité jaune, qui est récupéré par filtration et lavé avec 5 mL de méthanol avant d'être séché à l'air libre. Le filtrat, mis en évaporation lente, donne des cristaux jaunes pâles au bout de 24 heures.

Pour le précipité :

Aspect : solide jaune

T[°]f = 220 °C

Masse : 1,61 g soit un rendement de 91,4%

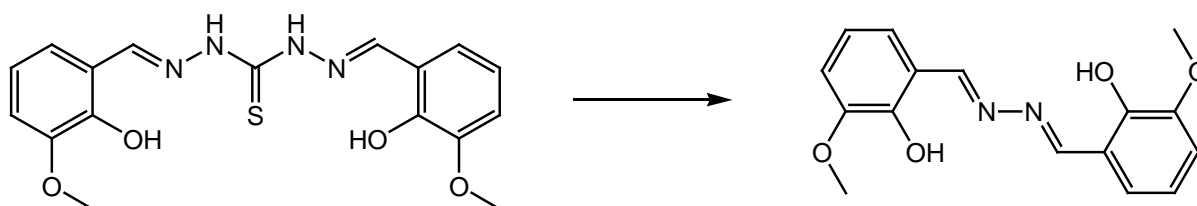
Masse molaire : 374 g/mol

Solubilité : Le produit est soluble dans de l'acétone (à chaud) et dans de l'acétonitrile (à chaud)

Pour le filtrat :

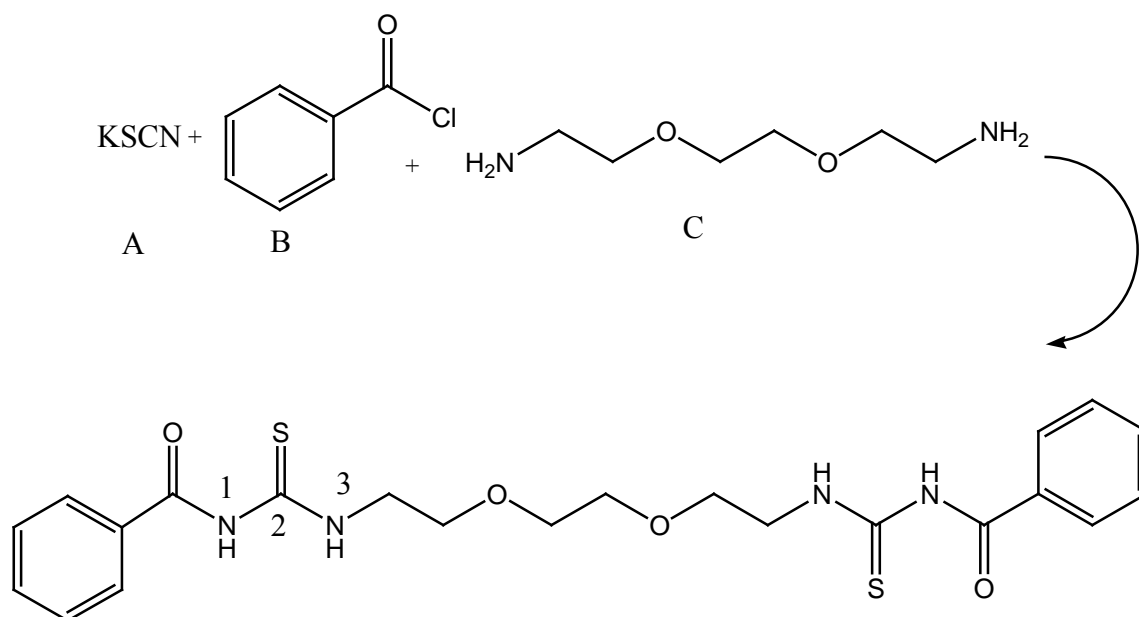
Les cristaux obtenus après évaporation lente du filtrat sont analysés par la Diffraction des Rayons X et donnent le composé (H₂L_D).

❖ **Formation du ligand azino-bis (2-hydroxy-3-méthoxybenzylidène) : (H₂L_D)**



Lors de la synthèse du ligand H₄L_C, nous avons eu des monocristaux jaunes pâles dans le filtrat après une semaine d'évaporation lente. La résolution de la structure monocristalline confirme la formation du ligand H₂L_D.

A-2-4) Préparation du ligand bis[(1-benzoyl-3-(méthoxyéthyl)]thiourée : (H₄L_E)



Mode opératoire

On dissout 9,8 g (100 mmol) de KSCN dans 80 mL d'acétone contenu dans un ballon d'un litre. A cette solution, on ajoute goutte à goutte, une solution de chlorure de benzoyle 14,2 g (100 mmol) dans 30 mL d'acétone. Le mélange obtenu est chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement, on y ajoute très lentement 7,4 g (50 mmol) de 2,2'-(éthylendioxy)bis-(éthylamine) préalablement dissous dans 30 mL d'acétone. On note une élévation soudaine de la température du milieu réactionnel. Le mélange obtenu est agité à la température ambiante pendant trois heures avant d'y ajouter 400 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 1M. Il apparaît un précipité jaunâtre. Ce dernier est lavé avec deux fois 15 mL d'eau distillée, séché à l'air libre avant d'être recristallisé dans un mélange EtOH/CHCl₃ (15/15 mL). On récupère des cristaux blancs après 24h d'évaporation lente.

Aspect : solide jaunâtre

T_f = 148- 150 °C

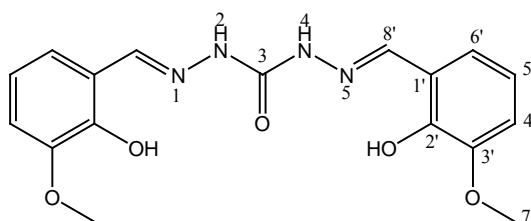
Masse : 6,25 g soit un rendement de 52,7%

Masse molaire : 474,59 g/mol

Solubilité : le produit est soluble dans du mélange éthanol/ chloroforme (50/50)

B) Résultats et discussion

B-1) Etude du ligand N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène) carbonohydrazone: (H₄L_A)

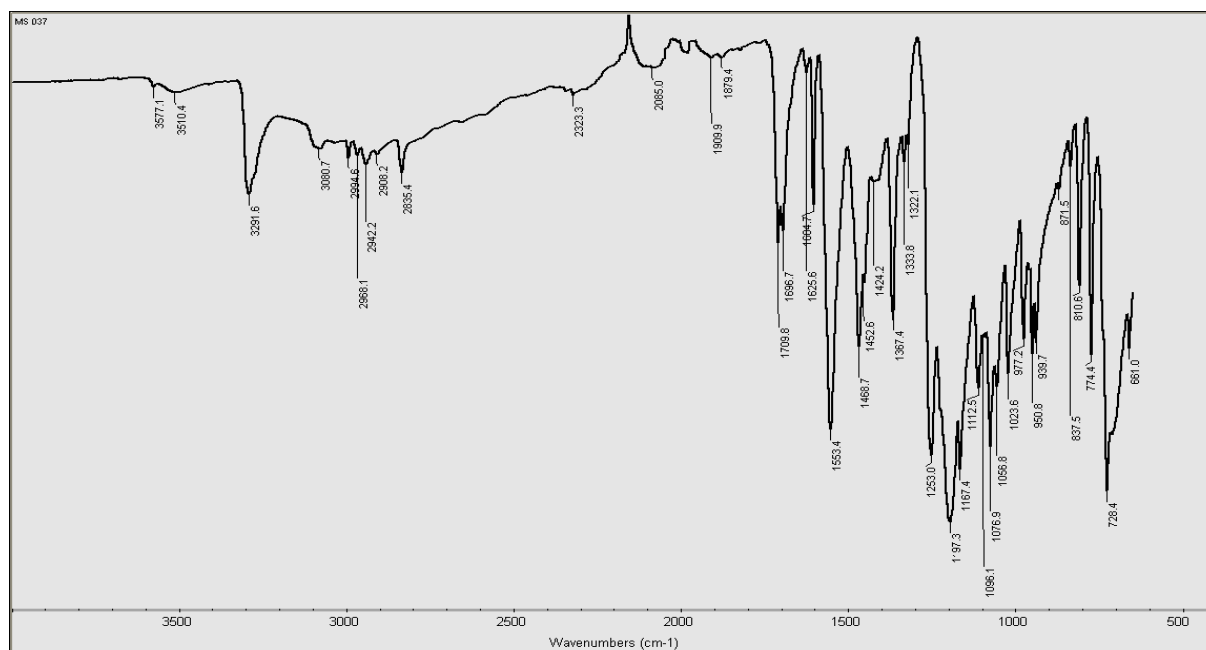


➤ *Analyse par spectroscopie Infra Rouge*

Sur le spectre IR (**fig. 1**) de ce composé, il apparaît une bande large à 3291 cm⁻¹. Elle résulte de la sommation des bandes de vibration $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(\text{O-H})$ [5,2]. La bande intense

pointée à 1553 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ [6,2]. A 1696 cm^{-1} nous repérons la bande de vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ tandis que celle attribuée à $\nu(\text{Ar}-\text{O}-\text{C})$ est pointée à 1112 cm^{-1} [7]. Nous observons tout de même la bande de vibration de valence $\nu(\text{C}-\text{H})$ dans ($-\text{CH}_3$) à 2942 cm^{-1} [6]. La bande forte repérée vers 1200 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}-\text{N})$ [8] alors que celle qui apparaît à $1167,4\text{ cm}^{-1}$ à $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Figure 1 : Spectre IR du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$



➤ Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectre (RMN ^1H , $\text{dms}\text{-}d_6$) (**Fig. 2**) montre un signal intense à 3,8 ppm attribué aux protons du groupement méthyle (6H, s, CH_3) [9]. Le multiplet repéré entre 6,7 et 7,1 ppm correspond aux protons des noyaux aromatiques (6H, m, H_{ar}) [10]. Nous notons la disparition du signal correspondant au proton aldéhydique et l'apparition de celui des protons imines à 8,5 ppm [11]. Ceci confirme que la condensation a bien eu lieu. Les protons liés à l'atome d'azote et ceux liés aux phénols apparaissent respectivement sous forme de singulets à 7,3 ppm (1H, s, NH) et à 11 ppm (1H, s, OH) [4, 12].

La comparaison des spectres (RMN ^{13}C , $\text{dms}\text{-}d_6$) (**fig. 3**) et DEPT 135° (**fig. 4**) nous a permis de confirmer que ce composé comporte quatre atomes de carbone quaternaires (présent sur le spectre RMN ^{13}C et absents sur le DEPT 135) et cinq atomes de carbone

portant un nombre impair de proton qui peuvent être des atomes de carbone primaires ou tertiaires.

En effet, les atomes de carbone (C2' et C3'), C1' et C3 apparaissent respectivement à 147,8 ; 118,8 et 151,8 ppm [10]. L'atome de carbone C8' sort à 146,1 ppm alors que les autres atomes de carbone du noyau aromatique (C4', C6', C5') sont repérés à 112,8 ; 119,4 et 119,5 ppm. Le signal de l'atome de carbone du groupement méthoxy (C7') est repéré à 56,7 ppm [10] (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Attributions des spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$.

δ (ppm) ^1H	Multiplicité	Intégrale	Attributions	δ (ppm) ^{13}C	Attributions
3,8	s	6H	O-CH $\underline{\text{H}}$ ₃	147,8	C2'
6,7- 7,1	m	6H	H (aromatique)	147,8	C3'
8,5	s	2H	H (iminique)	118,8	C1'
7,3	s	2H	N-H	119,5	C5'
11	s	2H	O-H	119,4	C6'
				112,8	C4'
				146,1	C8'
				151,8	C3
				56,7	C7'

Figure 2 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$

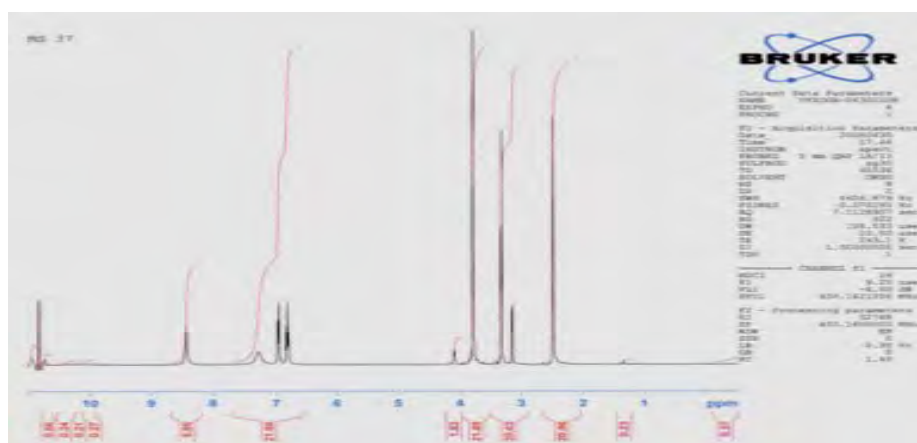


Figure 3 : Spectre DEPT du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$

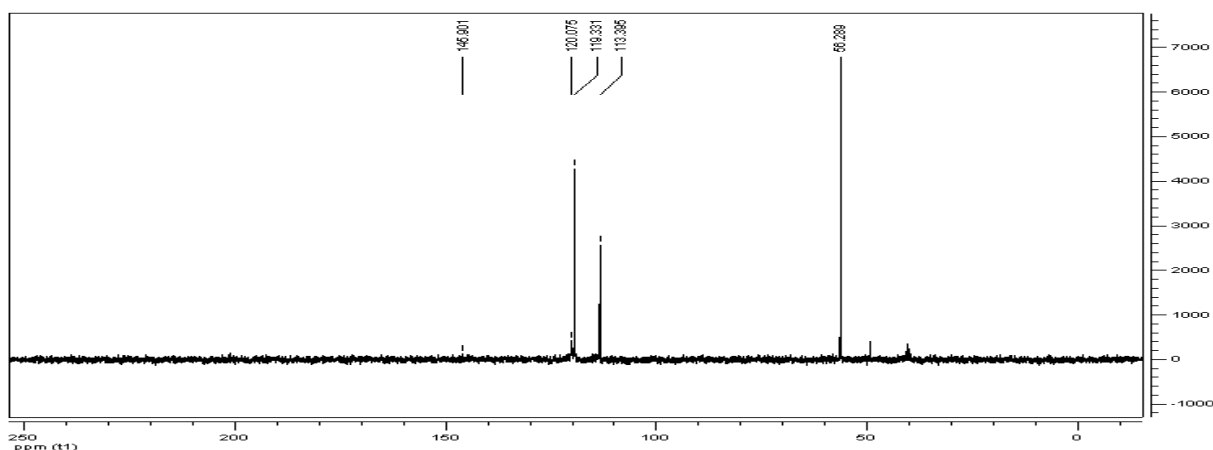
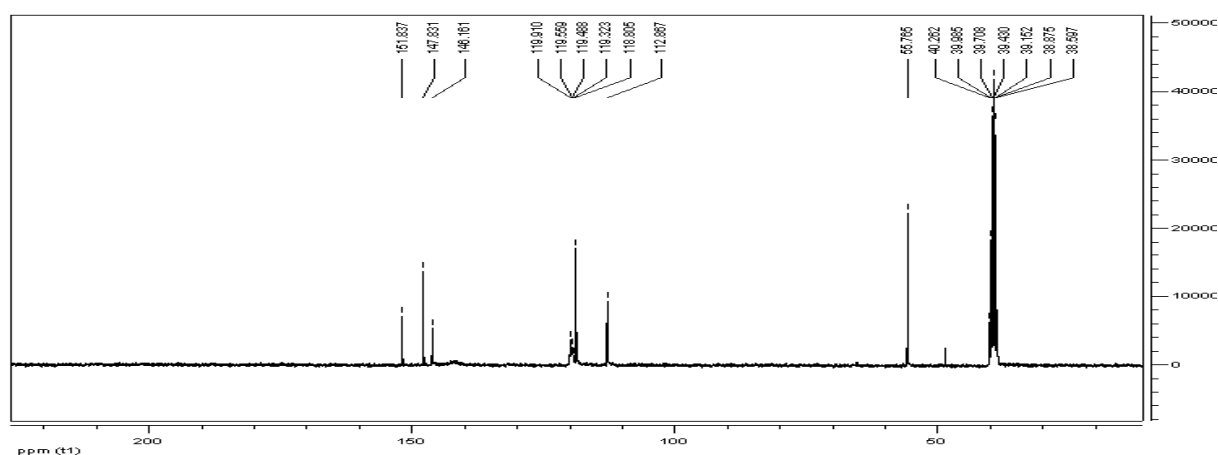


Figure 4 : Spectre RMN du ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$



➤ Analyse par Diffraction aux Rayons X (Structure cristalline du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{A}$)

Ce ligand cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace Cc. Les paramètres de la maille sont : $a = 9,4470 \text{ \AA}$; $b = 17,5850 \text{ \AA}$; $c = 12,1410 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 112,860^\circ$ (**Tableau 2**). Les deux entités chimiques autour de la liaison C-N adoptent des configurations différentes. L'entité contenant la liaison N4-N5 adopte une configuration E par rapport à O5 [(O5-C1-N4 $\rightarrow 124,3(7)^\circ$) et (C1-N4-N5 $\rightarrow -120,6(6)^\circ$)] alors que celle contenant la liaison N1-N2 une configuration Z [(O5-C1-N2 $\rightarrow 125,7(7)^\circ$) et (C1-N2-N3 $\rightarrow +120,0(6)^\circ$)] (**Tableau 4**). Une observation similaire a été faite par A. Bacchi et coll. [4] en utilisant le 2-benzoylpyridine comme cétoprécurseur. L'ordre de grandeur des liaisons O5-C1 ($1,204(8) \text{ \AA}$), N3-C4 ($1,284(10) \text{ \AA}$) et N5-C12 ($1,275(10) \text{ \AA}$) justifie qu'elles sont de type double [10,13]. Les liaisons N5-N4 et N3-N2 sont respectivement de $1,363(8) \text{ \AA}$ et $1,377(9) \text{ \AA}$ [13] (**Tableau 3**). La liaison hydrogène intra moléculaire entre l'atome d'hydrogène H1 et N5 (**fig. 6a**)

assure une forte cohésion de la molécule alors que les liaisons hydrogène inter moléculaires (**fig. 6b**), une forte cohésion du réseau (**Tableau 5**).

Figure 5: Diagramme ORTEP du ligand H_4L_A

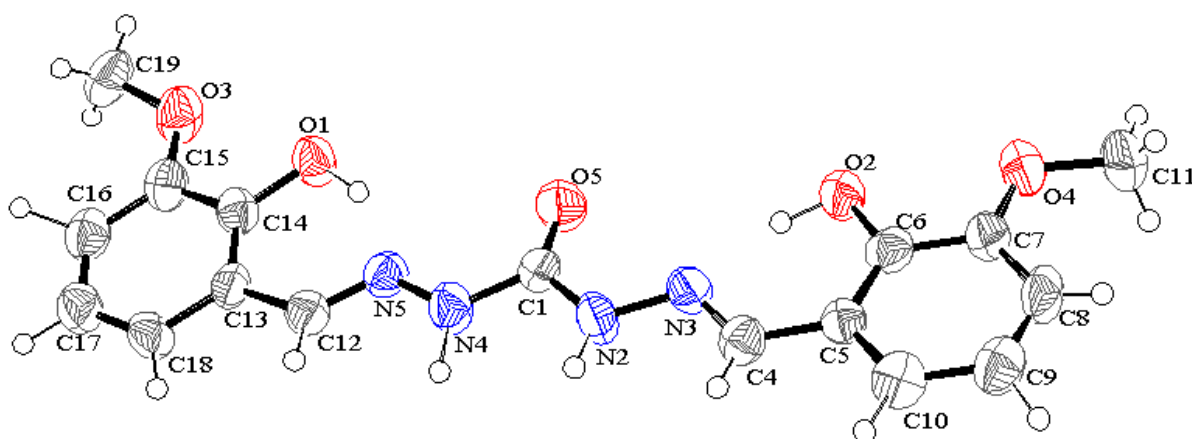
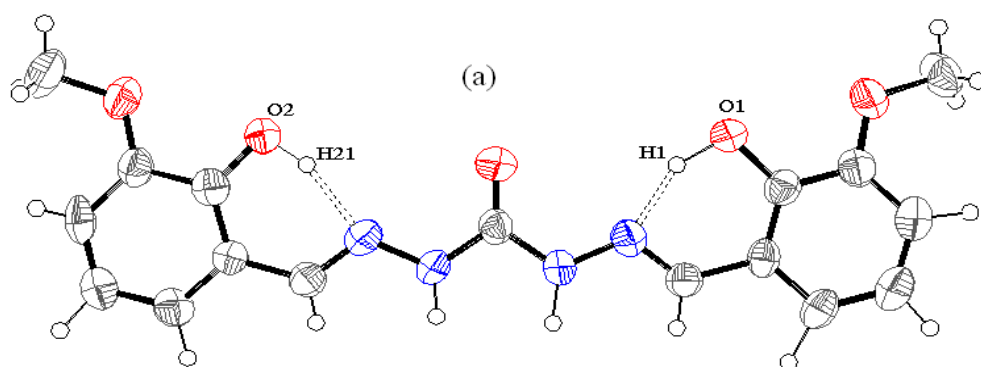


Figure 6 : Liaisons hydrogène dans le ligand H_4L_A



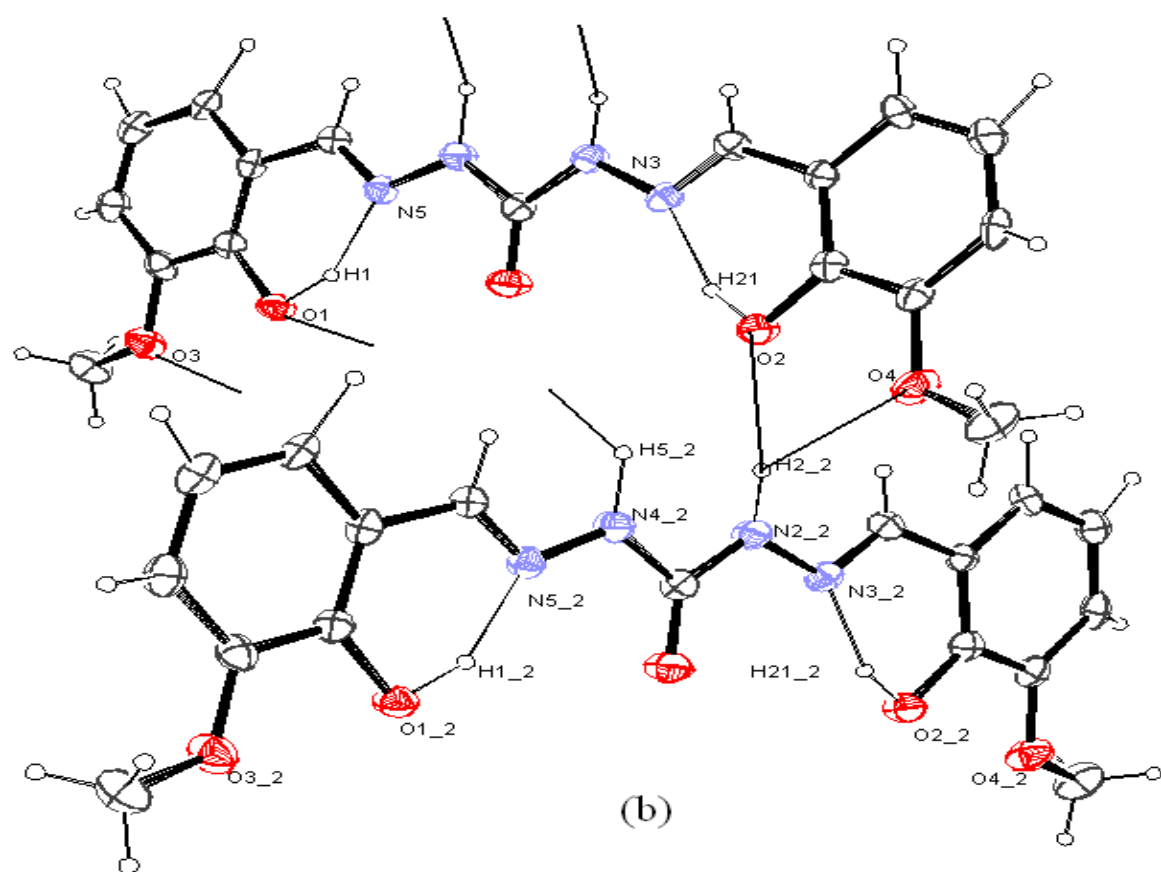


Tableau 2: Données cristallographiques de l'unité asymétrique du monocristal du ligand H_4L_A .

Formule moléculaire	$C_{17}H_{18}N_2O_5$
Masse molaire	330,33
Groupe d'espace	Cc
Système cristallin	Monoclinique
Dimension du cristal	0,3; 0,2; 0,1
Z	2
a, Å	9,4470
b, Å	17,5850
c, Å	12,1410
α , deg	90
β , deg	112,860
γ , deg	90
V, Å ³	1858,5
$\rho(\text{calc})$, g/cm ³	0,590
μ_{calc} , mm ⁻¹	0,044
Radiation (Mo, K α), Å	0,71073
Température	293
Indices finaux R	R= 0,0952; wR= 0,2226
Indices finaux R (pour toutes les données)	R= 0,1707 ; wR= 0,2860
Diffractomètre	CAD4
Θ_{max} (degré)	26,96
Θ_{min} (degré)	2,32
N(hkl) _{mesurés} , N(hkl) _{unique}	3616 ; 2088
h; k; l	-12 \rightarrow 12 ; -1 \rightarrow 22 ; -15 \rightarrow 15
Critère pour F _{obs} , N(hkl) gt	F _{obs} > 2 σ (F _{obs})
N(param) _{affinés}	287
Programme	SHELX-97

Tableau 3: Les distances inter atomiques (Å) du ligand H₄L_A.

Atomes	d (Å)	Atomes	d (Å)
O1—C14	1,388(9)	C5—C10	1,405(10)
O1—H1	1,05(10)	C5—C6	1,407(10)
O2—C6	1,363(9)	C7—C6	1,392(11)
O2—H21	0,97(9)	C7—C8	1,421(12)
O3—C15	1,36(1)	C18—C17	1,391(12)
O3—C19	1,422(10)	C18—C13	1,395(10)
O4—C7	1,357(10)	C18—H18	1,14(9)
O4—C11	1,446(11)	C10—C9	1,383(11)
O5—C1	1,204(8)	C10—H10	1,04(7)
N5—C12	1,275(10)	C8—C9	1,365(13)
N5—N4	1,363(8)	C8—H8	0,77(9)
N3—C4	1,284(10)	C16—C17	1,391(13)
N3—N2	1,377(9)	C16—C15	1,410(12)
N2—C1	1,366(10)	C16—H16	1,18(9)
N2—H2	0,91(8)	C9—H9	1,08(6)
N4—C1	1,391(10)	C17—H17	1,00(6)
N4—H5	1,15(12)	C19—H19	0,9600
C12—C13	1,482(10)	C19—H19A	0,9600
C12—H12	0,95(8)	C19—H19B	0,9600
C14—C15	1,389(11)	C11—H11A	0,9600
C14—C13	1,399(11)	C11—H11	0,9600
C4—C5	1,454(11)	C11—H11B	0,9600
C4—H4	0,84(11)		

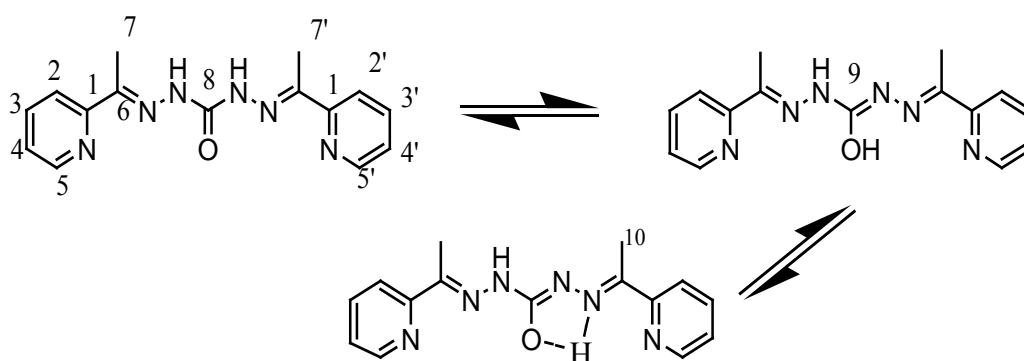
Tableau 4: Les angles entre différentes liaisons (°) dans le ligand H₄L_A

Atomes	Angle (°)	Atomes	Angle (°)
C14—O1—H1	104,(5)	C5—C10—H10	118,(4)
C6—O2—H2	98,5(5)	O2- C6-C7	117,5 (7)
C15—O3—C19	119,2(7)	O2—C6—C5	122,3(7)
C7—O4—C11	118,5(7)	C7—C6—C5	120,1(7)
C12—N5—N4	116,1(6)	C9—C8—C7	121,8(8)
C4—N3—N2	115,9(7)	C9—C8—H8	119,(7)
C1—N2—N3	120,0(6)	C7—C8—H8	118,(7)
C1—N2—H2	122,(4)	C18—C13—C14	120,6(7)
N3—N2—H2	118,(4)	C18—C13—C12	118,6(7)
N5—N4—C1	120,6(6)	C14—C13—C12	120,7(6)
N5—N4—H5	119,(5)	C17—C16—C15	119,9(8)
C1—N4—H5	119,(5)	C17—C16—H16	112,(4)
O5—C1—N2	125,7(7)	C15—C16—H16	124,(4)
O5—C1—N4	124,3(7)	C8—C9—C10	119,2(8)
N2—C1—N4	110,0(6)	C8—C9—H9	126,(3)
N5—C12—C13	123,9(7)	C10—C9—H9	114,(3)
N5—C12—H12	123,(5)	C16—C17—C18	121,1(8)
C13—C12—H12	113,(5)	C16—C17—H17	125,(3)
C15—C14—O1	117,2(7)	C18—C17—H17	113,(3)
C15—C14—C13	120,4(7)	O3—C15—C14	116,1(7)
O1—C14—C13	122,4(7)	O3—C15—C16	124,7(7)
N3—C4—C5	123,4(7)	C14—C15—C16	119,2(8)
N3—C4—H4	126,(7)	O3—C19—H19	109,500
C5—C4—H4	110,(7)	O3—C19—H19A	109,500
C10—C5—C6	119,1(7)	H19—C19—H19A	109,500
C10—C5—C4	119,6(7)	O3—C19—H19B	109,500
C6—C5—C4	121,2(7)	H19—C19—H19B	109,500
O4—C7—C6	115,3(7)	H19A—C19—H19B	109,500
O4—C7—C8	126,2(7)	O4—C11—H11A	109,500
C6—C7—C8	118,6(8)	O4—C11—H11	109,500
C17—C18—C13	118,9(8)	H11A—C11—H11	109,500

Tableau 5: Les liaisons hydrogène dans le ligand H₄L_A.

Donneur—H...Accepteur	D – H(Å)	H...A(Å)	D—A(Å)	D - H...A(°)
N(2)—H(2).. O(2)	0,91(8)	2,31(8)	3,153(9)	153(6)
N(2)—H(2).. O(4)	0,91(8)	2,34(8)	3,003(9)	130(7)
N(4)—H(5).. O(1)	1,15(1)	2,12(1)	3,142(8)	146(8)
N(4)—H(5).. O(3)	1,15(1)	2,17(1)	3,014(9)	127(8)
Donneur—H...Accepteur	D – H(Å)	H...A(Å)	D—A(Å)	D - H...A(°)
O(1)—H(1).. N(5)	1,05(10)	1,70(9)	2,673(8)	151(8)
O(2)—H(21) .. N(3)	0,97(9)	1,72(8)	2,659(9)	162(8)

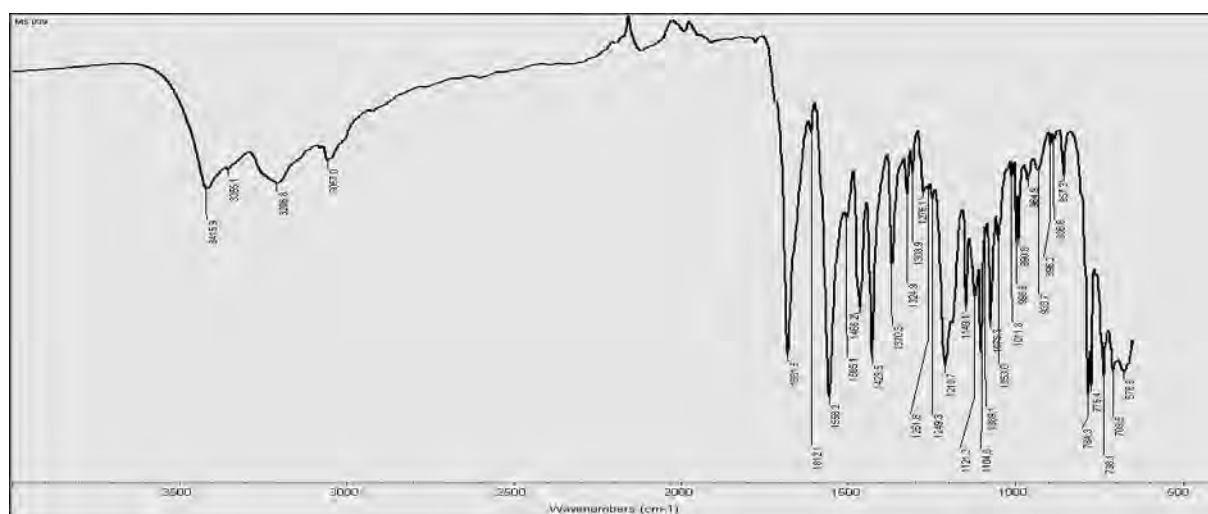
B-2) Etude du ligand N,N'-1,5-bis(2'-acétyl pyridinyl)carbonohydrazone :(H₂L_B)



➤ Analyse par spectroscopie Infra Rouge

Le spectre IR (**fig. 7**) révèle, vers les hautes fréquences, des bandes indexées à 3415 et 3206 cm⁻¹. Elles sont dues respectivement aux vibrations de la liaison (N-H) [5,4] et celle (O-H) de la molécule d'eau libre [14]. La bande intense relative à la fonction carbonyle (C=O) est repérée à 1681 cm⁻¹ [7,4]. A coté de cette dernière, une autre bande apparait à 1612 cm⁻¹. Celle-ci est due à la vibration de valence du groupement (C=N) [14]. Les bandes de vibration des liaisons C=C aromatiques sont repérées à 1558 ; 1466 et 1429 cm⁻¹ tandis que $\nu(\text{N-N})$ est pointée à 1075 cm⁻¹. A 1429 cm⁻¹, est pointée la vibration $\nu_s(\text{N-C-N})$

Figure 7: Spectre IR du ligand H₂L_B



➤ *Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire*

Sur le spectre de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹H (**fig. 8**), le singulet apparu à 2,3 ppm est attribué aux protons méthyliques (6H, s, CH₃) [15]. Le multiplet repéré entre 7,3 et 8,6 ppm correspond aux protons de la pyridine (8H, m, H_{py}) [15]. Le proton lié à l'atome d'azote est repéré à 8,7 ppm (2H, s, NH). Toutefois, il apparait deux singulets très proches à 10,1 ppm. Ces signaux correspondent au proton iminologique [14] (sous ses deux formes : H libre correspond au signal fin et H formant une liaison de type hydrogène avec l'atome d'azote correspond au signal plus ou moins large). Ceci prouve que le composé est en équilibre avec sa forme iminole.

Nous repérons quatre signaux dominants, dans la zone des champs faibles, sur le spectre DEPT 135° (**fig. 9**) du composé. Ils sortent précisément à 149,1 ; 137,0 ; 124,2 et 120,4 ppm et sont respectivement attribués aux atomes de carbone C5,5' ; C3,3' ; C4,4' et C2,2'. L'atome de carbone du groupement méthyle apparait à 11,9 et à 22,8 ppm selon que la molécule s'iminolise ou pas. Ainsi l'atome de carbone C7,7' [16] sort à 11,9 ppm tandis que C10 est repéré à 22,8 ppm. Les signaux correspondants aux atomes de carbone C1 ; C8 et C6 [16] apparaissent respectivement à 152,1 ; 153 et 147,9 ppm sur le spectre ¹³C (**fig. 10**) du composé. A 155,4 ppm, sort l'atome de carbone C9 de la forme iminole du ligand (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^1H du ^{13}C

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attributions	δ (ppm) ^{13}C	Attributions
2,3	s	6H	CH_3	152,1	C1
7, 3 – 8,6	m	8H	H (aromatique)	120,4	C2
8,7	s	2H	N-H	137,0	C3
10,1	s	1H	O-H	124,2	C4
				149,1	C5
				147,9	C6
				11,9	C7
				153	C8
				155,4	C9
				22,8	C10

Figure 8 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$

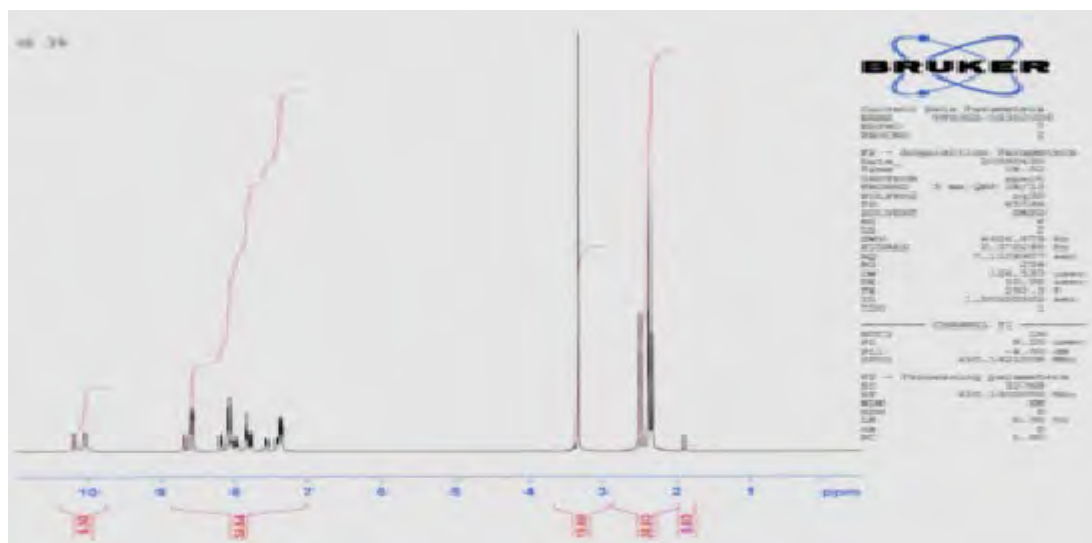


Figure 9: Spectre DEPT du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$

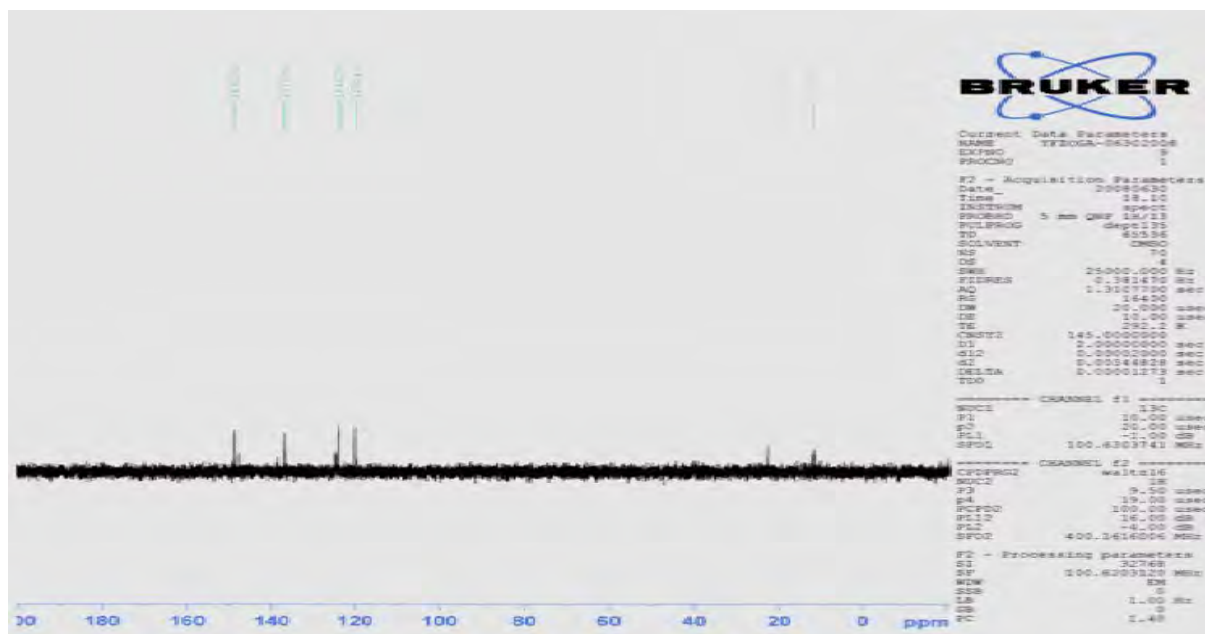
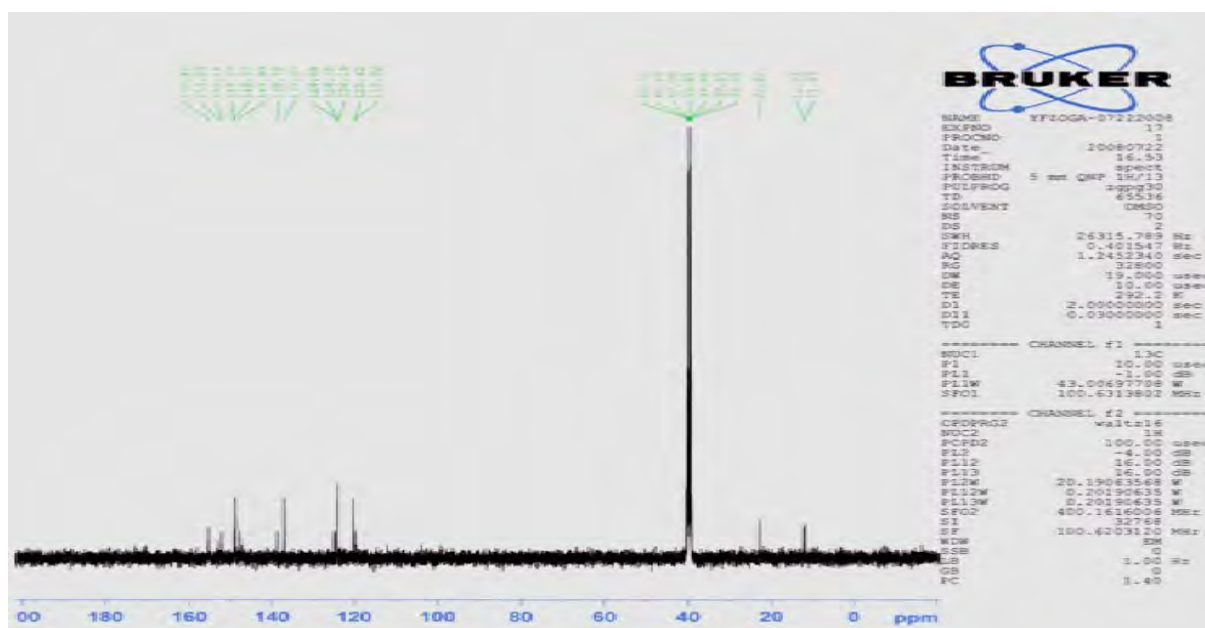
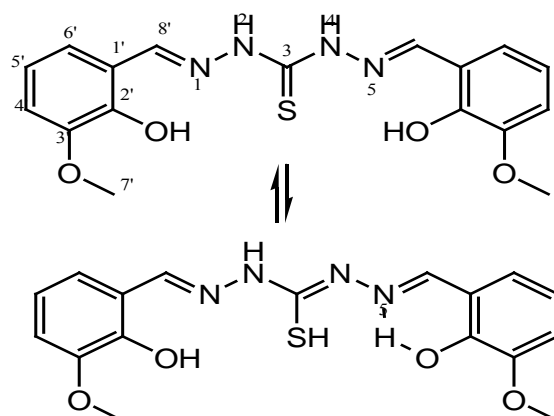


Figure 10 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$



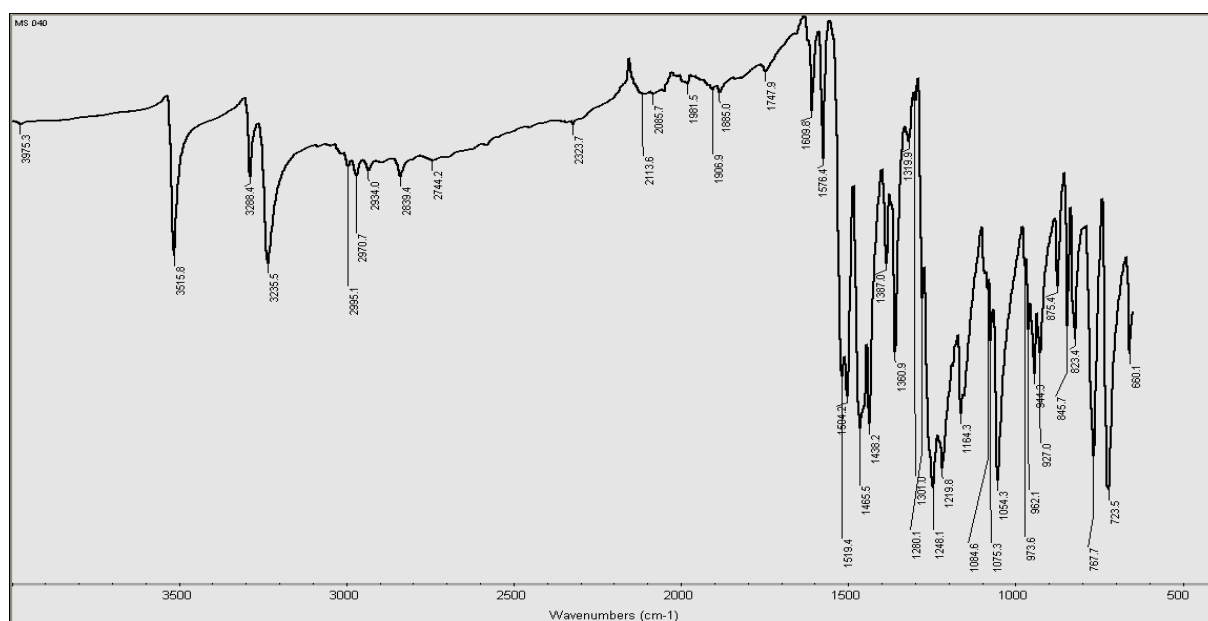
B-3) Etude du ligand N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)thiocarbonohydrazone :(H_4L_C)



➤ Analyse par spectroscopie Infra Rouge

Le spectre IR (**fig. 11**) du composé montre, vers les hautes fréquences, deux bandes de vibration de valence. Ces bandes se situent à 3515 et 3235 cm^{-1} et sont attribuées respectivement aux liaisons (O-H) et (N-H). La bande pointée à 1576 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison (C=N) [6] tandis que la vibration de déformation de la liaison C=S est repérée à 767,7 cm^{-1} [3]. Les bandes de vibrations de valence caractéristiques de C=S sont pointées à 1164 et 1248 cm^{-1} [5]. Les bandes $\nu(\text{Ar-O})$ [14] et $\nu(\text{C=C})$ du noyau aromatique sont centrées respectivement à 1219 et 1504 cm^{-1} [12].

Figure 11 : Spectre IR du ligand H_4L_C



➤ *Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire*

Nous repérons sur le spectre RMN ^1H (**fig. 12**) un singulet intense à 3,8 ppm. Il est attribué aux protons des groupements méthyles (6H, s, CH_3) [9]. Entre 6,7 et 7,8 ppm, il apparaît un multiplet correspondant aux protons aromatiques (6H, m, H_{ar}) [10]. L'hydrogène lié à l'atome d'azote sort à 9,3 ppm sous forme de singulet (1H, s, **NH**) tandis que les protons imines apparaissent à 8,5 et 8,8 ppm (2H, s, H_{imi}) [11] sous forme de deux singulets très proches. Ceci est dû au fait que l'un des carbone portant ce proton est engagé dans un cycle fermé par une liaison de type hydrogène entre le proton phénolique et l'azote imino. De la même manière, les signaux des protons phénoliques sortent à 11,9 et 12,1 ppm (2H, s, **OH**) [14] sous forme de deux singulets plus ou moins larges et très proches. Cette différenciation vient confirmer l'engagement de l'un des protons phénoliques dans une liaison hydrogène avec l'atome d'azote imino. À côté de ces deux signaux, il apparaît un signal à 11,6 ppm (1H, s, **SH**). Ceci nous amène à considérer une thio énolesation du composé en solution car ce signal peut être attribué à un proton lié à l'atome de soufre.

Le spectre RMN du ^{13}C (**fig. 13**) montre, dans la zone des champs faibles, trois signaux. Ils sortent précisément à 174,2 ; 147,9 et 140,8 ppm et sont respectivement attribués aux carbone C3, (C3' et C2') et C8'. Les autres atomes de carbone du noyau aromatique apparaissent entre 113,2 et 121,9 ppm tandis que celui du groupement méthoxy est repéré à 55,3 ppm [10].

L'absence des signaux correspondants aux atomes de carbone C3, (C3' et C2') et C1' sur le spectre DEPT 135° (**fig. 14**) indique que ces atomes de carbone sont quaternaires. Sur ce spectre les atomes de carbone (C6' et C5') et C4' sortent respectivement à 121,9 et 113,7 ppm. A 141,6 ppm nous repérons le carbone iminique C8' tandis que celui du groupement méthoxy C7' apparaît à 55,3 ppm [10] (**Tableau 7**).

Tableau 7: Attribution des signaux RMN du ^1H et du ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attributions	δ (ppm) ¹³ C	Attributions
3,8	s	6H	O- CH₃	147,9	C3'
6,7 – 7,8	m	6H	H _(aromatique)	147,9	C2'
8,5 et 8,8	2 s	2H	H _(imine)	118,7	C1'
9,3	s	1H	N- H	121,9	C6'
11,9 et 12,1	2 s	2H	O- H	121,9	C5'
11,6	s	1H	S- H	113,7	C4'
				140,8	C8'
				174,2	C3
				55,3	C7'

Figure 12 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

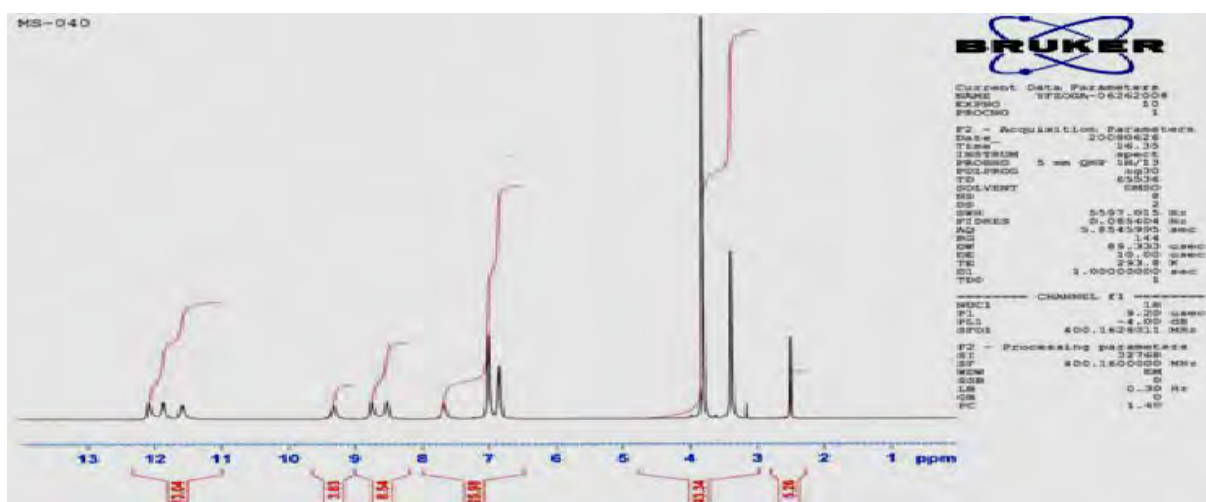


Figure 13 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

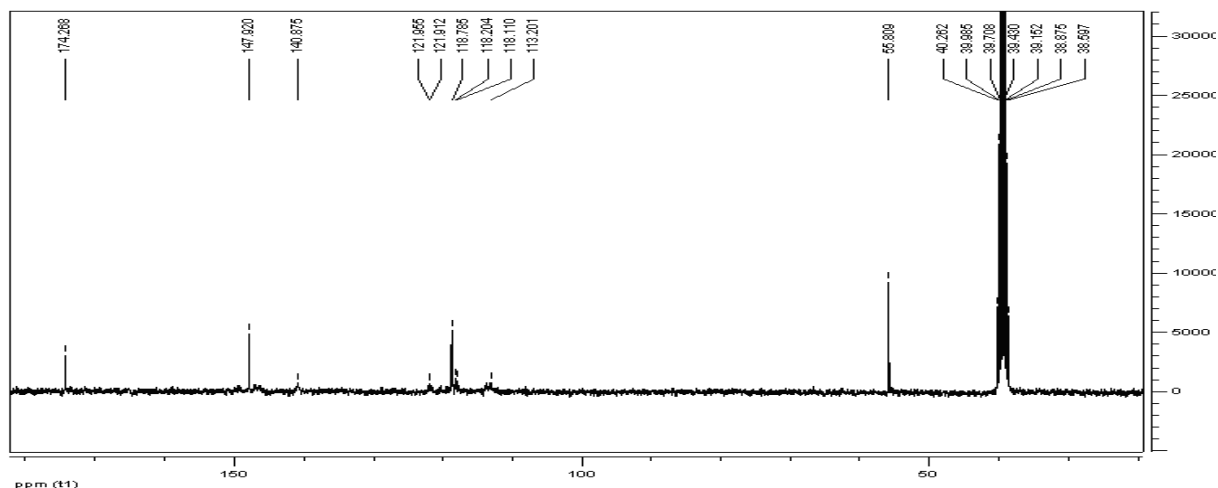
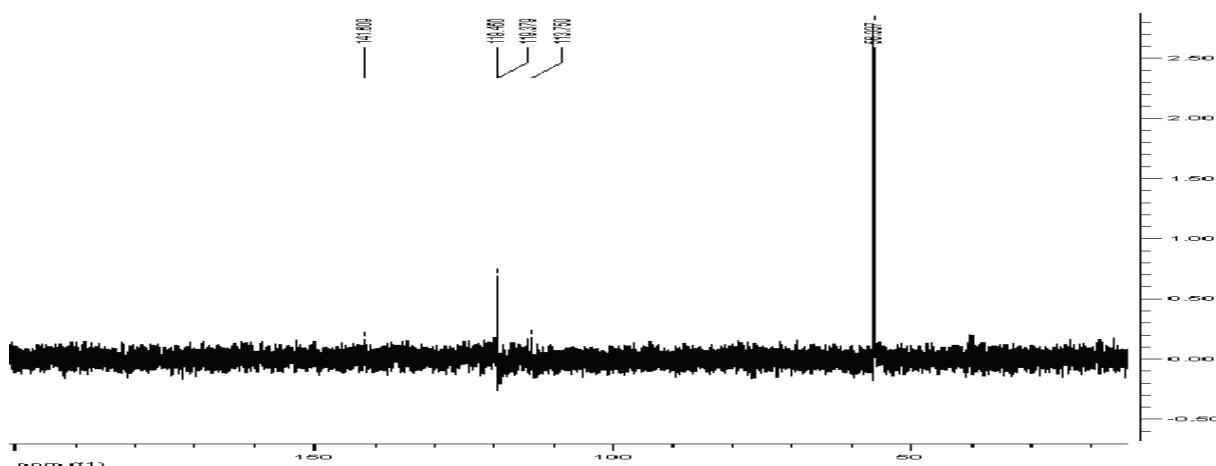


Figure 14 : Spectre DEPT du ligand H_4L_C



➤ **Etude du ligand azino-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène) : (H_2L_D)**

- Structure cristalline.

Ce composé, déjà rapporté, est obtenu parallèlement lors de la synthèse du ligand H_4L_C . Sa structure cristalline (**fig.15**) laisse croire que le groupement thio-urée s'est coupé du ligand H_4L_C par un mécanisme qui n'est pas encore élucidé.

En effet ces formes azino sont fréquemment trouvées dans notre laboratoire en tentant de synthétiser un ligand par une réaction de condensation entre cétoprécurseurs et amine en présence d'ions métalliques. Dans les travaux de nos prédécesseurs Diouf [17] et Tamboura [10], un résultat similaire a été obtenu en partant des ligands hydrazine lors de la préparation des complexes de métaux de transition et de lanthanides. C'est ainsi que Tamboura [10] préconise que la réaction est catalysée par l'ion métallique. Cependant la formation du ligand azino H_2L_D à partir de d'une unité moléculaire de H_4L_C en l'absence d'ions métalliques soulève une interrogation.

La structure cristalline (**fig.15**) révèle que la molécule formée a une configuration trans par rapport à l'axe N-N. Cette symétrie a été trouvée par Diouf [17] et Tamboura [10].

Le ligand cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_{1/C}$. Les paramètres de maille sont : $a = 6,0181 \text{ \AA}$; $b = 18,6585 \text{ \AA}$; $c = 7,7698 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 121,570^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ (**Tableau 8**).

Les longueurs de liaison N-N et N-C de $1,408 (4) \text{ \AA}$ et de $1,402 (3) \text{ \AA}$ sont en accord avec celles trouvée par Tamboura [10]. La longueur de la liaison O1-C1 est de $1,358 (3) \text{ \AA}$

tandis que celle trouvée par Tamboura [10] est de 1,320 (8) Å. Les liaisons O2-C6 et O2-C7 sont respectivement de 1,375 (3) Å et 1,436 (4) Å (**Tableau 9**).

L'angle de liaison C8-N1-N1' mesure 113,1 (3)°. Pour la molécule trouvée par Tamboura [10] cet angle est de 113,7 (4)°. Nous remarquons que l'angle O1-C1-C2 est plus ouvert que l'angle O1-C1-C6 [10]. Ces derniers angles mesurent respectivement 122,7 (2)° et 117,7 (2)°. De même, O2-C6-C5 (124,8 (3)°) est plus ouvert que O2-C6-C1 (115,3 (2)°). Cette différence est due au gêne stérique causé par le groupement méthyle. Cet encombrement favorise l'ouverture de l'angle O2-C6-C5 pour minimiser la répulsion entre le groupement méthyle et C5 (**Tableau 10**). Dans ce ligand la liaison hydrogène est de type intra moléculaire (**fig.16**).

Figure 15 : Diagramme ORTEP du ligand H₂L_D

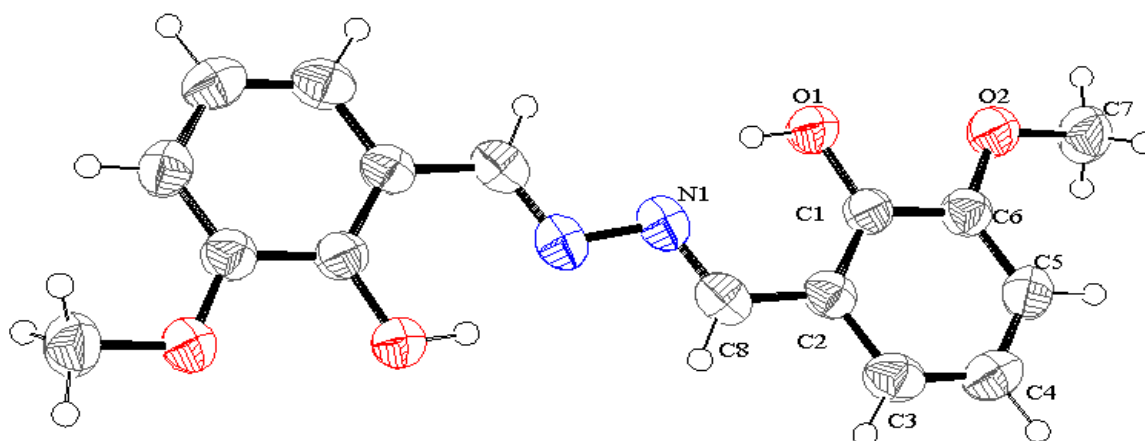


Figure 16: Liaisons hydrogène dans le ligand H₂L_D

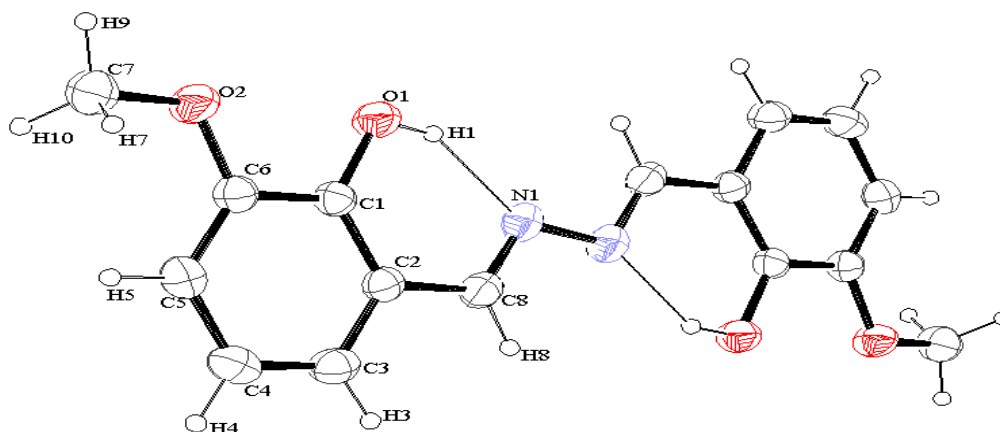


Tableau 8: Données cristallographiques de l'unité asymétrique du monocristal du ligand

Formule moléculaire	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄
Masse molaire	300,31
Groupe d'espace	P _{21/C}
Système cristallin	Monoclinique
Dimension du cristal	0,4; 0,2; 0,1
Z	1
a (Å)	6,0181
b (Å)	18,6585
c (Å)	7,7698
α (deg)	90
β (deg)	121,570
γ (deg)	90
V (Å ³)	747,32
ρ (calc) (g/cm ³)	0,667
μ_{cal} (mm ⁻¹)	0,049
Radiation (Mo, K α), Å	0,71073
Température	293
Indices finaux R [I>2 σ (I)]	R=0,0468; wR=0,1081
Indices finaux R (pour toutes les données)	R1=0,1105 ; wR=0,1406
Diffractomètre	CAD4
Θ_{max} (degré)	26,96
Θ_{min} (degré)	2,17
N (hkl) mesurés, N (hkl) unique	1382 ; 782
h ; k ; l	-7 \rightarrow 2 ; -1 \rightarrow 23 ; -9 \rightarrow 9
Critère pour F _{obs} , N (hkl) gt :	F _{obs} > 2 σ (F _{obs})
N (param) affinés :	133
Programme :	SHELX-97

Tableau 9 : Distances inter atomiques dans le ligand H₂L_D

Atomes	d , Å	Atomes	d , Å
N1—N1 ¹	1,408(4)	C5—H5	0,95(3)
O2—C6	1,375(3)	C3—C4	1,369(4)
O2—C7	1,436(4)	C3—H3	0,94(3)
C1—C6	1,407(4)	C7—H7	1,01(4)
C1—C2	1,407(4)	C7—H9	0,96(3)
C2—C3	1,408(4)	C7—H10	0,99(3)
C2—C8	1,458(4)	C4—H4	0,97(3)
O1—C1	1,358(3)	C6—C5	1,387(4)
O1—H1	0,90(4)	C8—H8	0,96(3)
N1—C8	1,282(4)	C5—C4	1,397(4)

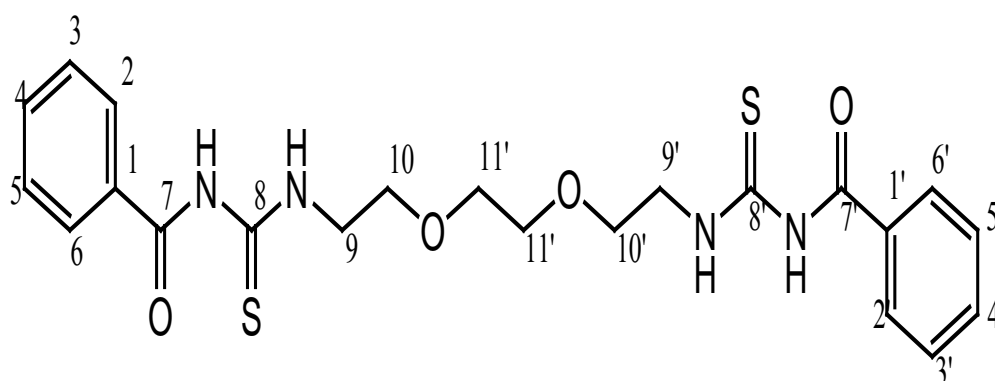
Tableau 10: Les angles des différentes liaisons (°) dans le ligand H₂L_D

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
C1—O1—H1	109(2)	C6—C5—C4	120,4(3)
C8—N1—N1 ¹	113,1(3)	C6—C5—H5	121,4(16)
C6—O2—C7	116,7(2)	C4—C5—H5	118,1(16)
O1—C1—C6	117,7(2)	C4—C3—C2	121,0(3)
O1—C1—C2	122,7(2)	C4—C3—H3	122,3(18)
C6—C1—C2	119,6(2)	C2—C3—H3	116,8(18)
C1—C2—C3	119,0(3)	O2—C7—H7	109,5(19)
C1—C2—C8	121,5(2)	O2—C7—H9	101,5(19)
C3—C2—C8	119,5(3)	H7—C7—H9	112,(3)
O2—C6—C5	124,8(3)	O2—C7—H10	108,9(18)
O2—C6—C1	115,3(2)	H7—C7—H10	108,(3)
C5—C6—C1	119,9(3)	H9—C7—H10	116,(3)
N1—C8—C2	122,4(3)	C3—C4—C5	120,0(3)
N1—C8—H8	120,4(16)	C3—C4—H4	121,8(17)
C2—C8—H8	117,1(16)	C5—C4—H4	118,2(17)

Tableau 11: Liaisons hydrogène dans le ligand H₂L_D

Donneur—H...Accepteur	D—H(Å)	H...A(Å)	D—A(Å)	D - H...A(°)
O(1)—H(1).. N(1)	0,90(4)	1,86(4)	2,655(4)	145(3)

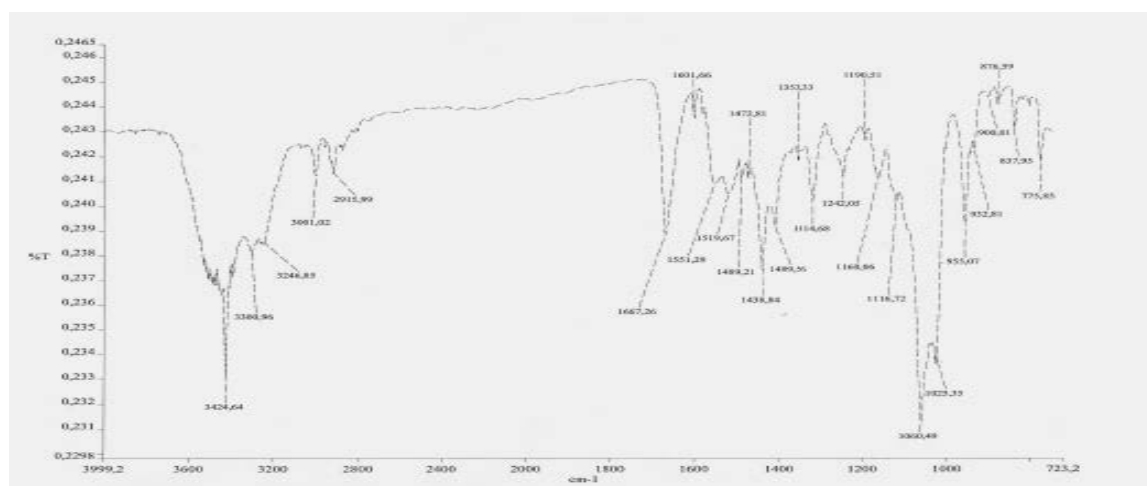
B-4) Etude du ligand bis[(1-benzoyl-3-(méthoxyéthyl)]thiourée : (H₄L_E)



➤ **Analyse par spectroscopie Infra Rouge**

Le spectre IR (**fig.17**) enregistré dans du DMSO révèle une bande large centrée à 3424,6 cm⁻¹ attribuée à la vibration ν(N-H). La bande intense relative à la fonction carbonyle (C=O) est repérée à 1667 cm⁻¹ [7, 4] tandis que les bandes caractéristiques de C=S sont pointées à 1160 et 1242 cm⁻¹ [5]. A 1116,7 cm⁻¹ sort la bande de vibration de déformation δ(C-O-C) [14].

Figure 17: Spectre Infra Rouge du ligand H₄L_E



Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectre RMN ^{13}C (**fig.20**) montre deux signaux dans la zone des champs faibles précisément à 180,8 et 168,6 ppm qui sont attribués respectivement aux atomes carbone (C8, C8') et (C7, C7') [16]. Les signaux attribués aux atomes de carbone des noyaux aromatiques apparaissent entre 133,3 et 127,6 ppm [20]. Le signal repéré à 45,2 ppm est attribué à l'atome de carbone C9, celui apparu à 68,0 ppm correspond à l'atome de carbone C11, 11' [13] alors que les atomes de carbone C10, 10' sont localisés à 70,14 ppm.

Sur le spectre DEPT 135° (**fig.19**), les signaux qui sortent à 45,2 ; 68,0 et 70,1 ppm sont dirigés vers le bas. Ceci veut dire que les atomes de carbone correspondants portent deux protons conformément à notre attribution sur le spectre du ^{13}C . De même, l'absence sur le spectre DEPT 135° de signaux à 180,8 ppm et 168,6 ppm confirme que les atomes de carbone correspondants sont quaternaires (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^1H et du ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attributions	δ (ppm) ^{13}C	Attributions
3,5 – 4,1	m	12H	H9 ;H10 ;H11	180,8	C8, 8 ‘
7,2 – 7,9	m	10H	H _(aromatique)	168,6	C7, 7’
11	s	1H	N-H lié à C7	Entre 133,3 et 127,6	C1 ; C2 ; C3 ; C4 ; C5 ; C6
11,4	s		N-H lié à C7 et C8	70,1	C10, 10’
				68,0	C11, 11’
				45,2	C9,9’

Figure 18 : Spectre RMN du ^1H du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$

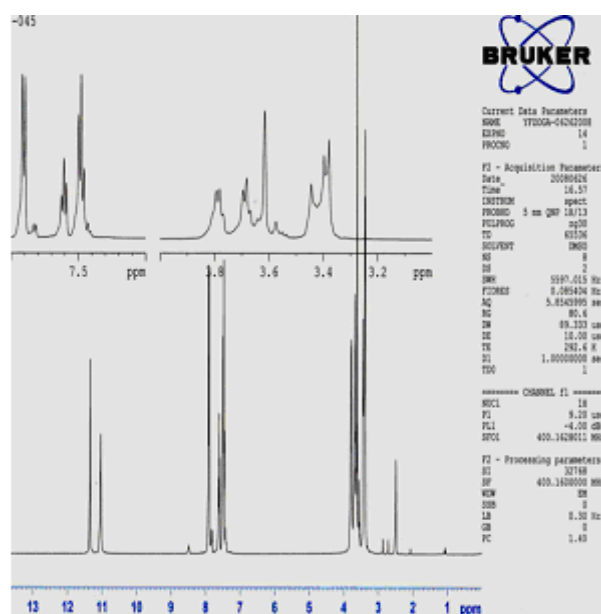


Figure 19 : Spectre DEPT-135 du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$

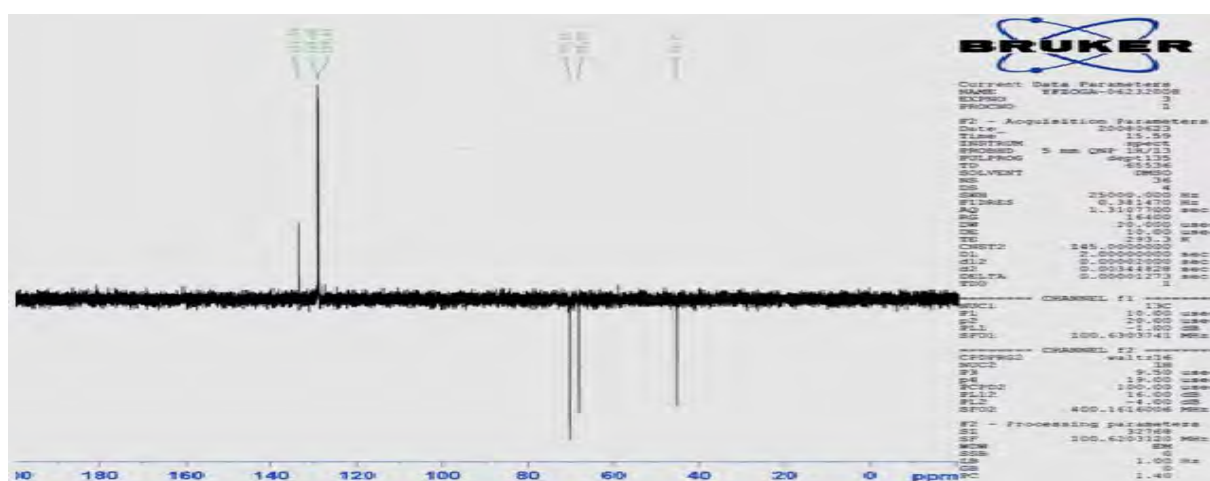
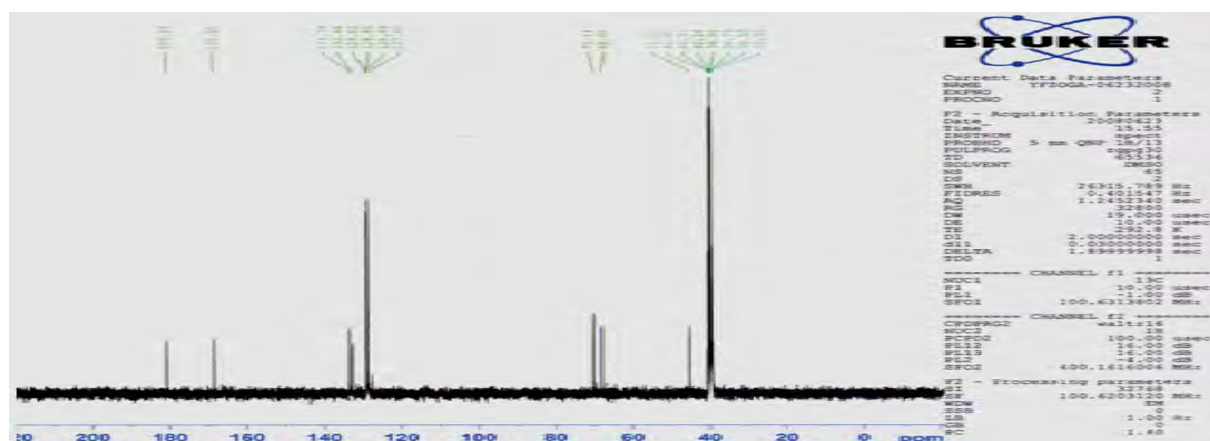


Figure 20: Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{E}$



➤ **Analyse par Diffraction aux Rayons X (Structure cristalline du ligand H₄L_E)**

• **Structure cristalline**

Le ligand cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire du monocristal sont : $a = 7,9688(30) \text{ \AA}$; $b = 9,1875(30) \text{ \AA}$; $c = 16,375(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 81,00(5)^\circ$; $\beta = 83,30(2)^\circ$; $\gamma = 80,45(10)^\circ$ (**Tableau 13**).

La structure cristalline (**fig.21**) révèle une molécule hélicoïdale. La longueur de la liaison S1-C8 (forme thione) est de $1,664(3) \text{ \AA}$. Cette longueur est dans les mêmes ordres de grandeur que celle trouvée par *Y. Harek et coll* [3] qui est de $1,690(2) \text{ \AA}$. L'ordre de grandeur de la liaison O1-C7 qui est de $1,219(3) \text{ \AA}$ montre qu'elle est de type double [10] (**Tableau 14**).

Les angles de liaisons O3-C7'-N1', N1'-C8'-S1' et C7'-N1'-C8' mesurent respectivement $121,0(2)^\circ$, $119,0(18)^\circ$ et $127,5(2)^\circ$ (**Tableau 15**). Les liaisons hydrogènes existantes sont de deux types : les liaisons intra moléculaires (N2-H2...O1 et N2'-H2'...O3) et les liaisons inter moléculaires (N1-H1...O2 et N1'-H1'...O2) (**fig.22**), (**Tableau 16**).

Figure 21: Diagramme ORTEP du ligand H₄L_E

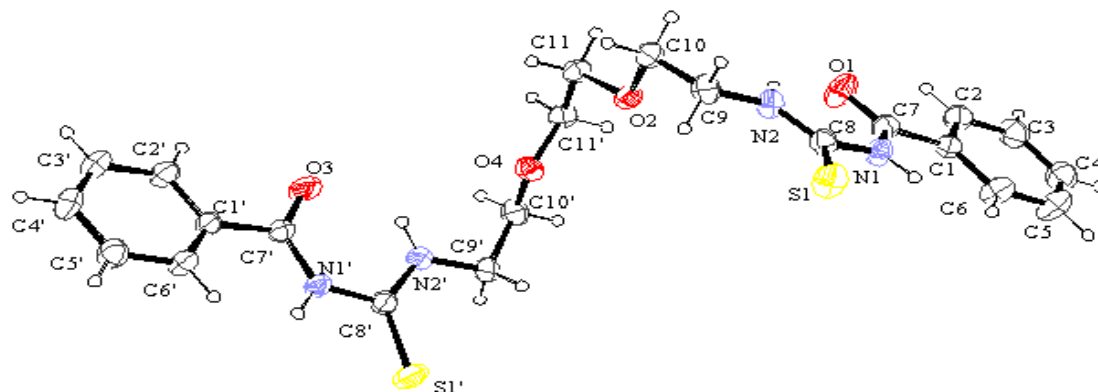


Figure 22 : Liaisons hydrogène dans le ligand H₄L_E

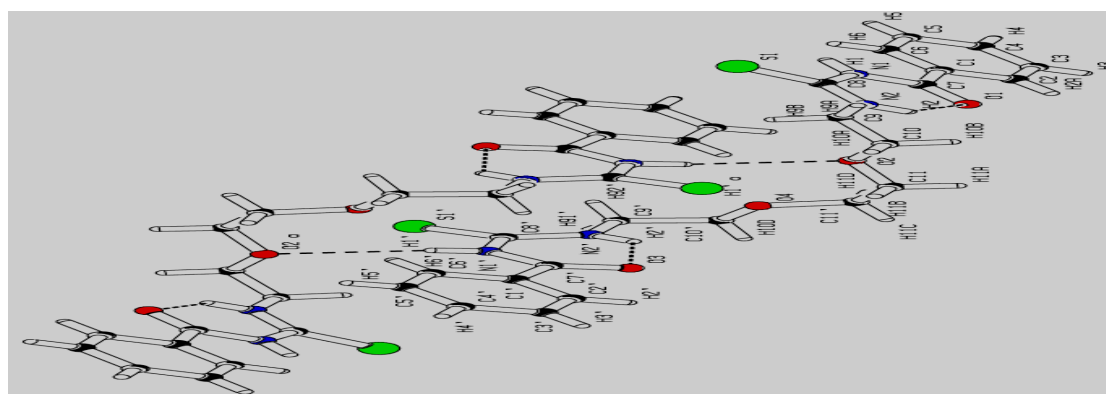


Tableau 13: Données cristallographiques de l'unité asymétrique du monocristal du ligand H₄L_E

Formule moléculaire	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₄ S ₂
Masse molaire	474,60
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P ₁
Dimension du cristal	0,1 x 0,1 x 0,1
Z	2
a, Å	7,9688(30)
b, Å	9,1875(30)
c, Å	16,375(10)
α, degré	81,0(5)
β, degré	83,36(2)
γ, degré	80,45(10)
V, Å ³	1160,57(90)
ρ (calculée), g/cm ³	1,358
Indices finaux (R _{all})	0,083
μ, mm ⁻¹ (R int)	0,264 (0,0304)
Température	293(2) K
Θmin/Θmax, degré	2,26/25,4
N(hkl) _{measures} , N(hkl) _{unique} , N(param) _{affinés}	7989, 4211, 289
h;k;l	-9→9; -11→11; -19→19
Radiation	0,71069
F(000)	500

Tableau 14: Distances inter atomiques dans le ligand H₄L_E.

S1—C8	1,664(3)	C9—H9A	0,970
S1'—C8'	1,656(2)	C9—H9B	0,970
O1—C7	1,219(3)	C10—H10A	0,970
O2—C10	1,414(3)	C10—H10B	0,970
O2—C11	1,422(3)	C11—C11'	1,477(3)
O4—C11'	1,414(3)	C11—H11A	0,970
O4—C10'	1,414(3)	C11—H11B	0,970
N1'—C7'	1,367(3)	C7'—C1'	1,484(3)
N1'—C8'	1,398(3)	N2'—C8'	1,305(3)
N1'—H1'	0,860	N2'—C9'	1,445(3)
O3—C7'	1,219(3)	N2'—H2'	0,860
N1—C7	1,359(3)	C6'—C1'	1,375(3)
N1—C8	1,391(3)	C6'—C5'	1,383(4)
N1—H1	0,860	C6'—H6'	0,930
N2—C8	1,305(3)	C10'—C9'	1,500(3)
N2—C9	1,445(3)	C10'—H10C	0,970
N2—H2	0,860	C10'—H10D	0,970
C1—C6	1,375(3)	C11'—H11C	0,970
C1—C2	1,383(3)	C11'—H11D	0,970
C1—C7	1,484(3)	C4'—C3'	1,367(4)
C2—C3	1,375(4)	C4'—C5'	1,375(4)
C2—H2A	0,930	C4'—H4'	0,930
C3—C4	1,375(4)	C5'—H5'	0,930
C3—H3	0,930	C1'—C2'	1,383(3)
C4—C5	1,359(4)	C2'—C3'	1,367(4)
C4—H4	0,930	C2'—H2A'	0,930
C5—C6	1,375(4)	C3'—H3'	0,930
C5—H5	0,930	C9'—H9'1	0,970
C6—H6	0,930	C9'—H9'2	0,970
C9—C10	1,484(3)		

Tableau 15: Les angles de liaison du ligand H₄L_E

C10—O2—C11	113,00(18)	C11'—C11—H11A	110,00
C11'—O4—C10'	112,00(18)	O2—C11—H11B	110,00
C7'—N1'—C8'	127,5(2)	C11'—C11—H11B	110,00
C7'—N1'—H1'	116,10	H11A—C11—H11B	108,40
C8'—N1'—H1'	116,10	O3—C7'—N1'	121,0(2)
C7—N1—C8	129,0(2)	O3—C7'—C1'	121,0(2)
C7—N1—H1	115,40	N1'—C7'—C1'	117,5(2)
C8—N1—H1	115,40	C8'—N2'—C9'	122,5(2)
C8—N2—C9	124,0(2)	C8'—N2'—H2'	118,70
C8—N2—H2	118,00	C9'—N2'—H2'	118,70
C9—N2—H2	118,00	C1'—C6'—C5'	120,0(2)
C6—C1—C2	118,5(2)	C1'—C6'—H6'	119,80
C6—C1—C7	123,5(2)	C5'—C6'—H6'	119,80
C2—C1—C7	117,5(2)	N2'—C8'—N1'	116,5(2)
C3—C2—C1	120,5(3)	N2'—C8'—S1'	124,00(19)
C3—C2—H2A	119,60	N1'—C8'—S1'	119,00(18)
C1—C2—H2A	119,60	O4—C10'—C9'	108,5(2)
C2—C3—C4	119,5(3)	O4—C10'—H10C	110,00
C2—C3—H3	120,10	C9'—C10'—H10C	110,00
C4—C3—H3	120,10	O4—C10'—H10D	110,00
C5—C4—C3	119,5(3)	C9'—C10'—H10D	110,00
C5—C4—H4	120,00	H10C—C10'—H10D	108,40
C3—C4—H4	120,00	O4—C11'—C11	109,5(2)
C4—C5—C6	120,5(3)	O4—C11'—H11C	109,80
C4—C5—H5	119,70	C11—C11'—H11C	109,80
C6—C5—H5	119,70	O4—C11'—H11D	109,80
C5—C6—C1	120,0(3)	C11—C11'—H11D	109,80
C5—C6—H6	119,90	H11C—C11'—H11D	108,20
C1—C6—H6	119,90	C3'—C4'—C5'	120,0(3)
O1—C7—N1	121,5(2)	C3'—C4'—H4'	120,00
O1—C7—C1	121,5(2)	C5'—C4'—H4'	120,00

N1—C7—C1	116,5(2)	C4'—C5'—C6'	119,5(3)
N2—C8—N1	116,0(2)	C4'—C5'—H5'	120,10
N2—C8—S1	125,0(2)	C6'—C5'—H5'	120,10
N1—C8—S1	118,50(18)	C6'—C1'—C2'	119,0(2)
N2—C9—C10	110,5(2)	C6'—C1'—C7'	124,0(2)
N2—C9—H9A	109,50	C2'—C1'—C7'	116,5(2)
C10—C9—H9A	109,50	C3'—C2'—C1'	120,0(3)
N2—C9—H9B	109,50	C3'—C2'—H2A'	119,80
C10—C9—H9B	109,50	C1'—C2'—H2A'	119,80
H9A—C9—H9B	108,10	C4'—C3'—C2'	120,0(2)
O2—C10—C9	107,0(2)	C4'—C3'—H3'	119,80
O2—C10—H10A	110,30	C2'—C3'—H3'	119,80
C9—C10—H10A	110,30	N2'—C9'—C10'	111,0(2)
O2—C10—H10B	110,30	N2'—C9'—H9'1	109,40
C9—C10—H10B	110,30	C10'—C9'—H9'1	109,40
H10A—C10—H10B	108,50	N2'—C9'—H9'2	109,40
O2—C11—C11'	108,00(19)	C10'—C9'—H9'2	109,40
O2—C11—H11A	110,00	H9'1—C9'—H9'2	108,00

Tableau 16: Liaisons hydrogène dans le ligand H₄L_E

Donneur—H...Accepteur	D – H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
N(2)—H(2)...O(1)	0,8599	1,9626	2,646(3)	135,62
N(2')—H(2')...O(3)	0,8599	1,9738	2,632(3)	132,44
Liaisons intermoléculaires				
N(1')—H(1')...O(2)	0,8601	2,4521	3,288(3)	164,25
C(6')—H(6')...O(2)	0,9296	2,4865	3,263(4)	141,20
C(11')—H(11C)...S(1')	0,9703	2,8362	3,671(4)	144,70

CONCLUSION

Convaincu de l'importance grandissante de la chimie des hydrazones, nous avons consacré l'intégralité de ce travail à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux ligands hydrazones. Les composés synthétisés et caractérisés par des méthodes d'analyse sont les suivants :

- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)carbonohydrazone: (H_4L_A).
- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone : (H_2L_B)
- ❖ N,N'-1,5-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène)thiocarbonohydrazone : (H_4L_C)
- ❖ bis[(1-benzoyl-3-(méthoxyéthyl)]thiourée : (H_4L_E)
- ❖ azino-bis(2'-hydroxy-3'-méthoxybenzylidène) : (H_2L_D)

La méthode principale utilisée pour préparer ces ligands est la condensation entre un dérivé aminé et un cétoprécurseur.

Nous avons utilisé des méthodes de caractérisation telles que la température de fusion, la Diffraction des Rayons X ainsi que les différentes spectroscopies (IR, RMN 1H , ^{13}C) pour caractériser les ligands synthétisés.

La formation du ligand H_2L_D lors de la synthèse du ligand H_4L_C , et en l'absence d'ion métallique, soulève une interrogation autour du mécanisme réactionnel. Des structures cristallines avec des liaisons hydrogène bifurquées (**fig.6b**) ont été trouvées.

La suite de ce travail sera d'étudier le comportement de ces ligands organiques vis-à-vis des sels des métaux de transition. Nous envisagerons précisément de préparer à partir de ces ligands, des complexes mono nucléaires, homo et hétéro binucléaires des métaux de transition. Ces différentes projections sont théoriquement en accord avec les différentes configurations que peuvent adopter les ligands.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Agostinho, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Strasbourg, **2006**.
- [2] M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézaille, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.*, 30, **2006**, 1745-1754.
- [3] Y. Harek, L. Larabi, L. Boukli, F. Kadri, *Trans. Met. Chem.*, 30, **2005**, 121-127.
- [4] A. Bacchi, M. Carcelli, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, 75, **1999**, 123-133.
- [5] M. M. Burbuliéne, V. Jakubkiene, E. Udrenaite, P. Vainilavieius, *Chemija.*, 15(4), **2004**, 53-56.
- [6] I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vazquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Soussa, *Polyhedron*, 25, **2006**, 2673-2682.
- [7] Y. Zhang, W. H. Jiang, W. S. Liu, Y. H. Wen, K. B. Yu, *Polyhedron*, 22, **2003**, 1695-1699.
- [8] J-L. Gras, B. S. Galledou, M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, **1988**, 757-767.
- [9] S. Tanaka, A. Yasuda, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, **1975**, 3254-3255.
- [10] F. B. Tamboura, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Dakar, **2002**.
- [11] S. Liu, E. Wong, V. Kaunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 32, **1993**, 1756-1765.
- [12] M. Gaye, A. S. Sall, F. B. Tamboura, O. Diouf, A. Gassama, Y. Pontillon, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 013, **2002**, 11-25.
- [13] T. L. Kelly, V.A. Milway, H. Grove, V. Niel, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, R. G. Harvey, D. O. Miller, M. Leech, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Polyhedron*, 24, **2005**, 807-821.
- [14] O. Kocian, K. W. Chiu, R. Demeure, B. Gallez, C. J. Jones, J. R. Thornback, *Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, **1994**, 527-535.

- [15] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Mastroianni, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1639-1644.
- [16] M. Gaye, A. S. Sall, F. B. Tamboura, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 013, **2002**, 59-74.
- [17] O. Diouf, *Thèse de Doctorat de spécialité*, **2000**, FST, Dakar.
- [18] B. C. M. Chak, A. Mc Auley, *Can. J. Chem.*, 84, **2006**, 187-195.
- [19] F. Zhang, O. Sadovski, G. A. Wooley, *ChemBioChem.*, 9, **2008**, 2147-2154.
- [20] P. A. Kumar, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(5), **1998**, 699-713.
- [21] M. Diallo, F. B. Tamboura, M. Gaye, A. H. Barry and Y. Bah, *Acta Cryst.*, 64, **2008**, 1124-1125.