

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE MOLECULES POSSEDANT UN MOTIF HYDRAZINO

Mohamed GAYE, Abdou Salam SALL et Farba Bouyagui TAMBOURA

*Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques
Université Cheikh Anta Diop -- Dakar (Sénégal)*

(Reçu le 14/08/2001 – Révisé le 03/01/2002)

Summary : Symmetric and asymmetric new Schiff bases derived from hydrazides have been synthesized. In solid state, one structure was isolated contrary in solution where two or three forms were observed. These structures were determined by a range of physicochemical techniques where multiimpulsional NMR was widely used to elucidate the amide/iminol equilibrium ($O=C-NH-NH-CO/HO-C=N-NH-C=O$)

Keywords : infrared, NMR, hydrazino, amide, iminol.

I - INTRODUCTION

Parmi les bases de Schiff, un intérêt tout particulier a été accordé aux molécules résultant de la condensation d'hydrazides avec des cétones et des dicétones ou des salicylaldehydes substitués [1,2]. On obtient par cette réaction des composés à structures présentant plusieurs sites de coordination et qui peuvent être utilisés dans la préparation de complexes polynucléaires.

L'objet de ce travail consiste à synthétiser des composés poly fonctionnels et à étudier leurs structures par la spectrométrie. Des molécules symétriques et asymétriques ont été obtenues. Les différentes structures en solution sont élucidées grâce à l'utilisation des nouvelles techniques de résonance magnétique nucléaire multidimensionnelles et multiimpulsionnelles du 1H et ^{13}C .

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les hydrazides d'acide, le benzaldéhyde, la pyridine-2,6-diacétyl et le salicylaldéhyde proviennent de la firme Janssen (pureté 99%) et ont été utilisées directement sans purification supplémentaire. Le 2,6-diformyl-4-méthylphénol est synthétisé à partir de la procédure décrite par Taniguchi ⁽³⁾.

Les solvants utilisés sont l'éthanol, le méthanol, le chloroforme et le diméthylsulfoxyde (produits Aldrich pour la synthèse). Les spectres infrarouge ont été enregistrés en suspension dans le nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perking Elmer 580, les fenêtres utilisées sont en KBr. Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil Büchi 530 en utilisant des tubes capillaires. Les analyses élémentaires (tableau 1) ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS Vernaison (France). Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ARX 400 MHz à la faculté de pharmacie de Chatenay Malabry (France) en utilisant du diméthylsulfoxyde deutéré et du chloroforme deutéré ; les données sont rassemblées dans le tableau 2.

2.1- Synthèse du 2,6-diformyl-4-méthylphénol bis(benzoylhydrazone):(1)

Dans un ballon de 100 cm³ contenant 30 cm³ d'éthanol, on introduit (2 mmol ; 0,3283 g) de 2,6-diformyl-4-méthylphénol et (4 mmol ; 0,5446 g) de benzoylhydrazide. A ce mélange, on ajoute deux gouttes d'acide acétique glacial puis on le porte au reflux pendant deux heures. Le précipité blanc qui s'est formé est filtré puis lavé avec de l'éthanol à trois reprises avant d'être essoré. Le rendement de la réaction est de 95% et la température de fusion du composé est supérieure à 230 °C.

2.2 - Synthèse du 2,6-diacétylpyridine bis(benzoylhydrazone) : (2)

Dans un ballon de 250 cm³ contenant 70 cm³ de méthanol, on introduit (0,5 mmol ; 0,0816 g) de 2,6-diacétylpyridine et (1 mmol ;

0,1362 g) de benzoylhydrazide. A ce mélange on ajoute quelques gouttes d'acide acétique glacial puis on le porte au reflux pendant deux heures. Il apparaît un précipité blanc au refroidissement. Le produit est filtré et lavé avec $2 \times 10 \text{ cm}^3$ de méthanol puis $2 \times 20 \text{ cm}^3$ d'éther diéthylique avant d'être séché à l'air libre. On obtient un produit qui cristallise avec une demi-molécule d'eau d'après les analyses élémentaires (tableau 1). Le rendement de la réaction est de 93% et le composé fond à une température comprise entre 221-225 °C.

2.3 - Synthèse du benzaldéhyde salicyaldéhyde hydrazone : (3)

Dans un ballon de 250 cm^3 , on introduit (11mmol ; 1,5 g) de salicyaldéhydehydrazone et (11 mmol ; 1,1692 g) de benzaldéhyde, puis 10 cm^3 d'éthanol. On y Ajoute ensuite deux gouttes d'acide acétique glacial puis on porte l'ensemble à reflux. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi puis filtré. Le précipité jaune obtenu est lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther diéthylique à trois fois avant d'être séché sous vide. Le rendement de la réaction est de 89% et la température de fusion de ce composé est dans l'intervalle 122-123°C.

2.4 - Synthèse du 2,6-diformyl-4-méthylphénol bis(acétylhydrazone) : (4)

Dans un ballon de 250 cm^3 , introduire (5 mmol ; 0,821g) de 2,6-diformyl-4-méthylphénol et 80 cm^3 d'éthanol. Ajouter à cette solution deux gouttes d'acide acétique glacial et (10 mmol ; 0,7408 g) d'acétylhydrazide. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures, durant lesquelles il se forme un précipité blanc. Ce mélange est ensuite refroidi puis filtré. Le précipité blanc obtenu est lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther diéthylique et ensuite séché dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 . Le rendement de la réaction est de 92% et la température de fusion est supérieure à 230°C.

2.5 - Synthèse du 2,6-diformyl-4-méthylphénolbis(salicyaldéhydehydrazone): (5)

Dans un ballon de 100 cm³, introduire (10 mmol ; 1,666 g) de 2,6-diformyl-4-méthylphénol dans 30 cm³ de méthanol et ajouter une solution (20 mmol ; 2,753 g) de salicyaldéhydehydrazone dans 10 cm³ de méthanol. Le milieu réactionnel est agité puis porté au reflux pendant deux heures. La solution obtenue est refroidie à l'air libre puis le précipité jaune formé est essoré. Ce précipité est lavé avec du méthanol à plusieurs reprises puis séché à l'air libre. Le rendement de la réaction est de 96% et la température de fusion du composé est supérieure à 230°C. On obtient un produit hemihydraté d'après les analyses élémentaires (tableau 1).

2.6 - Synthèse du 2-nitrobenzaldéhyde acétylhydrazone : (6)

Dans un ballon de 250 cm³ contenant 20 cm³ d'éthanol, introduire (1 mmol ; 0,1511 g) de 2-nitrobenzaldéhyde et (1 mmol ; 0,0710 g) d'acétylhydrazide. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à reflux pendant deux heures. Il se forme un précipité blanc qui est essoré après l'avoir laissé refroidir. Le précipité est ensuite lavé de l'éthanol 2x20 cm³ puis séché à l'air libre. Le rendement de la réaction est de 90%, la température de fusion du composé est comprise entre 166-168°C. On obtient un produit hemihydraté d'après les analyses élémentaires (tableau 1).

TABLEAU 1 : Données des analyses élémentaires.

Numéro	Composé	% C	% H	% N
		Trouvé(Calculé)	Trouvé(Calculé)	Trouvé(Calculé)
1	C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₄	66,39(66,02)	5,49(5,30)	13,41(13,39)
2	C ₂₃ H ₂₂ N ₅ O _{2,5}	67,49(67,63)	5,65(5,43)	17,26(17,15)
3	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O	74,58(74,48)	5,58(5,39)	12,25(12,49)
4	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₃	56,16(56,51)	5,94(5,84)	19,99(20,28)
5	C ₂₃ H ₂₁ N ₄ O _{3,5}	67,86(67,47)	5,27(5,17)	13,96(13,68)
6	C ₉ H ₁₀ N ₃ O _{3,5}	50,48(50,00)	4,51(4,66)	19,55(19,44)

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Etude de la structure du composé 2,6-diformyl-4-méthylphénolbis (benzoylhydrazone) par spectrométrie Infrarouge (IR) et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 1

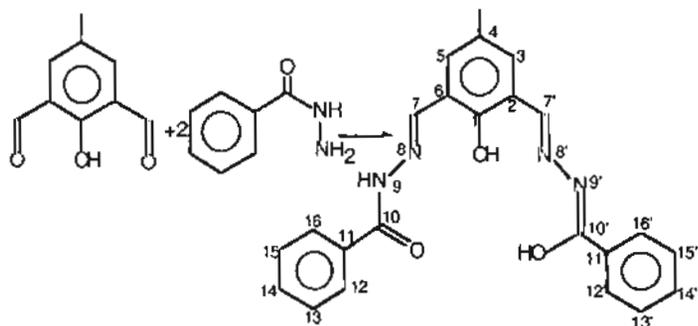


SCHÉMA 1 : Synthèse du composé 1

Sur la base de la spectrométrie infrarouge et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, mettant en évidence les bandes d'absorption et les signaux des différents protons et carbones, nous avons établi la structure du composé.

TABEAU 2 : Données RMN ¹H et ¹³C des différents composés.

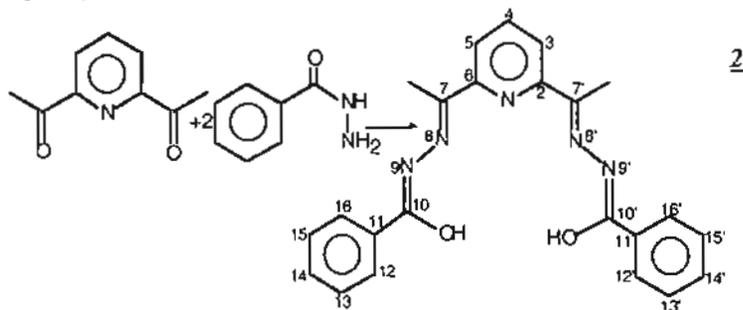
Composé	δ(ppm) ¹ H	δ(ppm) ¹³ C
1	2,3 (s, 3H, CH ₃) ; 7,5 (s, 10H, H-benzoyle) ; 7,9 (s, 3H, H-3, H-5, H-N) ; 8,7 (s, 2H, H-7, H-7') ; 12,1 (s, 1H, H-OC-10) ; 12,3 (s, 1H, H-OC-1)	20,017(CH ₃) ; 120,05 (C-4) ; 127,793 (C-2, C-6) ; 128,332 (C-13, C-13', C-15, C-15') ; 128,626 (C-12, C-12', C-16, C-16') ; 130,497 (C-14, C-14') ; 132,049 (C-3, C-5) ; 133,045 (C-11, C-11') ; 146,301 (C-10') ; 154,823 (C-1) ; 163,102 (C-7, C-7') ; 170,714 (C-10)
2	2,55 (s, 6H, 2 x CH ₃) ; 7,5 (m, 7H, H-Ar) ; 7,9 (m, 6H, H-Ar) ; 10,9 (s, 2H, H-O)	12,543 (CH ₃) ; 120,583 (C-3, C-5) ; 128,353 (C-12, C-12', C-13, C-13', C-15, C-15', C-16, C-16') ; 131,647 (C-14, C-14') ; 134,097 (C-4) ; 137,240 (C-10, C-10', C-11, C-11') ; 154,303 (C-2, C-6, C-7, C-7')
3	7,00 (m, 2H, H-Ar) ; 7,3-7,9 (m, 7H, H-Ar) ; 8,8 (s, 1H, H-10) ; 8,95 (m, 1H, H-7) ; 11,3 (s, 1H, H-O)	116,603 (C-2) ; 118,283 (C-4) ; 119,621 (C-6) ; 128,585 (C-13, C-15) ; 129,041 (C-12, C-16) ; 131,006 (C-5) ; 131,662 (C-3) ; 133,137 (C-14) ; 133,684 (C-11) ; 158,877 (C-1) ; 162,366 (C-10) ; 163,316 (C-7)
4	1,95 (s, 3H, CH ₃ -Ar) ; 2,2 (m, 6H, CH ₃ -C=O) ; 7,25-7,55 (m, 2H, H-Ar) ; 8,25-8,35 (s, 2H, H-C=N) ; 11,25 (m, 3H, H-O-Ar + H-O-C10')	20,037 (CH ₃) ; 21,364 (C-11, C-11') ; 119,880 (C-4) ; 121,141 (C-2, C-6) ; 131,970 (C-3, C-5) ; 146,865 (C-10') ; 154,430 (C-1) ; 165,614 (C-7, C-7') ; 171,806 (C-10, C-10')
5	2,35 (s, 3H, CH ₃) ; 6,90-7,60 (m, 10H, H-Ar) ; 8,70 (s, 2H, H-C-10) ; 8,85 (s, 2H, H-C7) ; 11,35 (s, 1H, H-OAr) ; 11,55 (s, 1H, H-OAr) ; 11,85 (s, 2H, H-OAr)	24 (CH ₃) ; 117 (C-13, C-13') ; 117,853 (C-11, C-11', C-15, C-15') ; 119,416 (C-4) ; 128 (C-2, C-6) ; 131,500 (C-16, C-16') ; 133 (C-14, C-14') ; 136 (C-3, C-5) ; 159 (C-1, C-12, C-12') ; 162 (C-7, C-7') ; 167 (C-10, C-10')
6	1,95 (s, 3H, CH ₃) ; 7,50-8,10 (m, 4H, H-Ar) ; 8,30 (s, 1H, H-N) ; 8,50 (s, 1H, H-C=N) ; 11,50 (s, 1H, H-OC-2')	20,293 (CH ₃ (C-1)) ; 21,736 (CH ₃ (C-1')) ; 124,558 (C-10) ; 128,411 (C-11) ; 130,320 (C-6) ; 133,478 (C-9) ; 137,868 (C-8) ; 141,110 (C-7) ; 148,081 (C-2') ; 165,065 (C-5) ; 172,370 (C-2)

Sur le spectre IR on observe une bande à 1649 cm⁻¹ caractéristique d'un groupement carbonyle (amide), une bande à 1631 cm⁻¹ caractéristique d'une fonction imine et une bande à 1052 cm⁻¹ attribuée à la liaison N-N.

Sur le spectre RMN le signal singulet à 2,3 ppm (dont l'intégration donne 3 protons) est attribué au groupement méthyle. Entre 7,5 et 7,9 ppm nous avons un multiplet (dont l'intégration donne 13 protons) attribué aux différents protons aromatiques et à un proton H-N. Les protons portés par les carbones des fonctions imines ont leur signal à 8,7 ppm. Les signaux à 12,1 et 2,3 ppm (dont les intégrations donnent un proton pour chacun) qui sont larges sont attribués à des protons de la fonction phénol et de la fonction iminol. La forme de ces signaux est due à l'établissement de liaison hydrogène en solution.

Sur le spectre du ^{13}C tous les signaux attendus sont présents. Ces signaux sont attribués aux différents atomes de carbone grâce aux tables de RMN. Les signaux à 146,301 ppm et 170,741 ppm attribués respectivement à C10' lié à OH et C10 qui est un carbonyle, confirment les observations faites en RMN ^1H . En effet, la présence d'un proton sur l'atome d'azote indique bien l'équilibre entre la forme amide et la forme iminol. En solution, la molécule 1 présente une "branche" amide et une "branche" iminol.

Etude de la structure du composé 2,6-diacétylpyridine bis(benzoyl-hydrazone) par spectrométrie Infrarouge (IR) et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 2

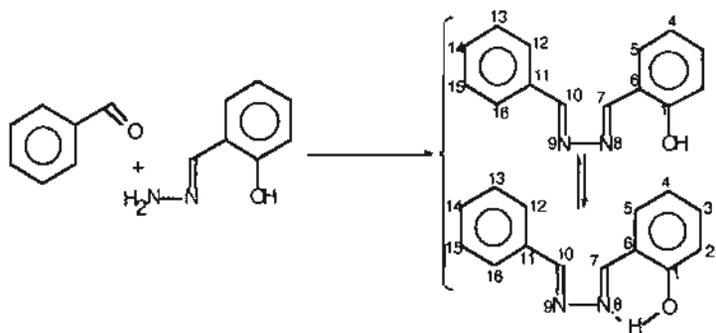


SCHEMA 2: Synthèse du composé 2

Le spectre infrarouge de ce composé présente une intense bande d'absorption à 1667 cm^{-1} correspondant à la $\nu\text{C}=\text{O}$ du benzoylhydrazide et une bande à 1568 cm^{-1} attribuée à $\nu\text{C}=\text{N}$. On remarque aussi la disparition de la bande intense à 1705 cm^{-1} [8] qui correspond à la $\nu\text{C}=\text{O}$ du 2,6-diacétylpyridine. Sur le spectre RMN du proton ^1H , nous relevons un signal à six protons à $2,5\text{ ppm}$ correspondant aux deux groupes méthyles (s, $6\text{H}, \text{C}7\text{-CH}_3, \text{C}7'\text{-CH}_3$). A $7,5\text{ ppm}$, nous avons un multiplet à sept protons et à $7,9\text{ ppm}$ un autre multiplet à six protons. Ces multiplets correspondent aux différents protons des deux groupes phényles et de la pyridine. A $10,9\text{ ppm}$, nous avons un singulet à deux protons. Ce dernier est attribué aux protons hydroxyles (s, $2\text{H}, \text{HO-C}10, \text{HO-C}10'$). A partir de la RMN ^1H , on peut conclure que le composé est sous sa forme iminol en solution.

La RMN ^{13}C a été effectuée. Elle nous indique un signal à $12,543\text{ ppm}$ qui correspond aux deux carbones méthyliques ($\text{C}7\text{-CH}_3, \text{C}7'\text{-CH}_3$). Dans le domaine des champs faibles, nous observons des signaux à $120,583\text{ ppm}$ et $128,353\text{ ppm}$. Ceux-ci sont attribués respectivement à ($\text{C}3, \text{C}5$) et ($\text{C}12, \text{C}12', \text{C}16, \text{C}16'$), ($\text{C}13, \text{C}13', \text{C}15, \text{C}15'$). Les carbones ($\text{C}14, \text{C}14'$), $\text{C}4$ et ($\text{C}11, \text{C}11', \text{C}10, \text{C}10'$) ont leurs signaux à $131,647$, $134,097$ et $137,24\text{ ppm}$ respectivement. Nous remarquons que ($\text{C}7, \text{C}7'$) et ($\text{C}2, \text{C}6$) présentent un déplacement chimique vers $154,309\text{ ppm}$. Le composé est sous forme amide à l'état solide car on voit la présence de la bande $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1667 cm^{-1} et l'absence d'une bande fine entre 3184 et 3450 cm^{-1} correspondant au OH [7].

Etude de la structure du composé benzaldéhyde salicylaldehydehydrazone par spectrométrie Infrarouge (IR) et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 3



3

SCHEMA 3 : Synthèse du composé 3

Le composé est obtenu par condensation du salicylaldehydehydrazone sur le benzaldéhyde.

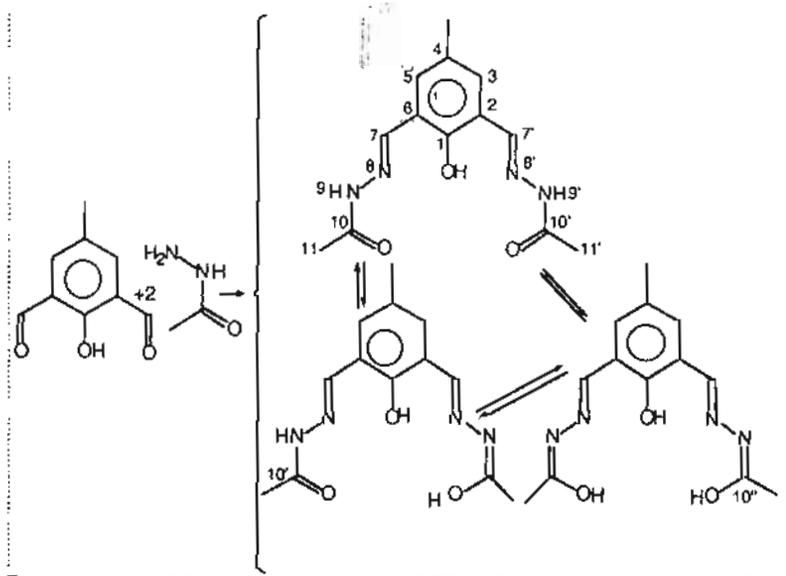
Sur le spectre IR on observe une bande à 1622 cm^{-1} caractéristique de l'absorption d'une fonction imine.

La spectrométrie de RMN du proton ^1H montre des signaux aux environs de 7 ppm qui sont caractéristiques de protons appartenant à des systèmes aromatiques. Les protons H7 et H10 portés par des atomes de carbone appartenant à des fonctions imines présentent un déplacement chimique à 8,80 et 8,95 ppm respectivement sous forme de singulet. Le signal large à $\delta = 11,3$ ppm dont l'intégration montre qu'il représente un proton est attribué au proton de la fonction phénol. Ce proton est probablement engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire (Schéma 3) car la forme du signal ne change pas quand on diminue la concentration dans le milieu.

La spectrométrie RMN ^{13}C nous permet de voir tous les signaux attendus. Outre les carbones appartenant au système aromatique, on observe

deux signaux à 162,366 et 163,316 ppm qui sont attribués aux carbones appartenant aux fonctions imines C10 et C7.

Etude de la structure du composé 2,6-diformyl-4-méthylphénolbis (acétylhydrazone) par spectrométrie Infrarouge (IR) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 4



4

SCHÉMA 4 : Synthèse du composé 4.

Sur le spectre IR, on note la présence d'une bande à 1670 cm^{-1} qui est caractéristique de la vibration $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ et l'absence des deux bandes à 1682 et 1668 cm^{-1} qui sont caractéristiques du 2,6-diformyl-4-méthylphénol. Ces observations témoignent de la condensation [8, 9]. La bande à 1694 cm^{-1} est attribuée à l'absorption du carbonyle de la fonction amide.

La spectrométrie RMN ^1H nous indique un singulet à 1,95 ppm attribué au groupement méthyle du 4-méthylphénol (s, 3H, C4-CH₃). A 2,2 ppm, nous observons deux singulets très proches correspondant à six protons. Ces deux singulets sont attribués aux six protons des deux acétyles. Dans l'intervalle 7,25-7,55 ppm, nous avons trois signaux qui sont attribués aux deux protons du système aromatique 4-méthylphénol.

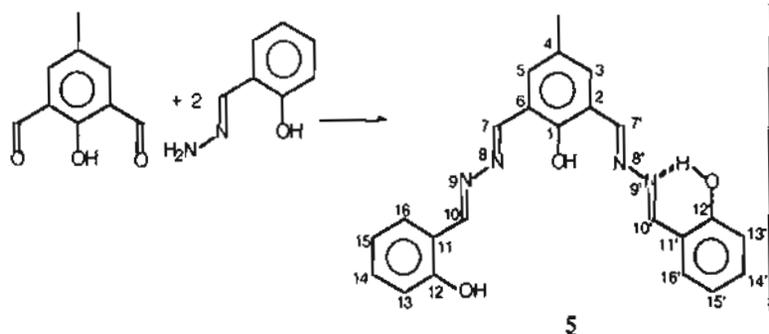
Les protons portés par les carbones des fonctions imines (H7, H7') présentent un déplacement chimique entre 8,25 et 8,35 ppm. Les protons hydroxyles ont leurs signaux entre 11,5 et 12,5 ppm sous forme d'une série de singulets correspondant à trois protons (HO-C1; 2HO-C10").

La spectrométrie RMN du carbone ^{13}C , nous montre un signal à 20,037 ppm attribué au carbone méthylique du 4-méthylphénol (C4-CH₃). Le signal à 21,364 ppm est attribué aux carbones méthyliques de l'acétyle (C11, C11'). Les carbones C4 ; (C2, C6) et (C3, C5) ont leurs signaux respectifs à 119,88 ; 121,141 et 131,97 ppm tandis que ceux des imines présentent un déplacement chimique à 165,614 ppm (C7, C7'). Le signal du carbone ipso du 4-méthylphénol (C1) est à 154,43 ppm et celui du C=O (C10, C10') à 171,806 ppm. On observe un autre signal à 146,685 ppm que nous attribuons à un carbone iminol (C10").

La présence de trois protons hydroxyles en RMN ^1H et celle d'un C=O en ^{13}C nous montrent que le composé est sous ses deux formes iminol et amide en solution.

Etude de la structure du composé 2,6-diformyl-4-méthylphénol bis(salicylaldéhydehydrazone) par spectrométrie Infrarouge (IR) et de Résonance Magnétique Nucléaire ζ

Ce composé est obtenu par condensation du salicylaldéhyde hydrazone et du 2,6-diformyl-4-méthylphénol. Sur le spectre IR on observe une bande ($\nu_{C=N}$) à 1626 cm^{-1} . L'absence des bandes à 1682 et 1668 cm^{-1} [5] qui sont caractéristiques du 2,6-diformyl-4-méthylphénol indique que la réaction a eu lieu.



SCHEMA 5 : Synthèse du composé ζ

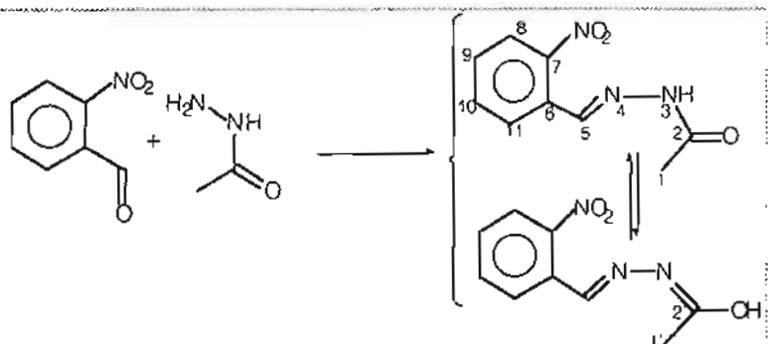
L'analyse du spectre RMN ^1H indique un singulet à $2,33\text{ ppm}$ correspondant à trois protons. Ce singulet est attribué au méthyle du 4-méthylphénol (s, $3\text{H}, \text{C}_4\text{-CH}_3$). Entre 7 et $7,65\text{ ppm}$, on observe deux multiplets et un singulet dont l'ensemble correspond à dix protons. Ces dix protons appartiennent aux deux noyaux aromatiques. A $8,85\text{ ppm}$, on observe un singulet représentant les deux protons portés par les atomes de carbone des fonctions imines liées au 4-méthylphénol (H_7 et H_7'). A $8,70\text{ ppm}$, on observe un singulet représentant les deux autres protons portés par les atomes de carbone des fonctions imines liées au salicylaldéhyde (H_{10} et H_{10}'). A $11,35$; $11,55$ et $11,85\text{ ppm}$, on observe trois singlets correspondant chacun à un proton. Ils sont

attribués aux trois protons hydroxyles (**HO-C1**, **HO-C12'** et **HO-C12**). Le troisième singulet vient du fait de l'existence d'une liaison hydrogène entre l'un des protons OH du salicylaldéhyde hydrazone et un atome d'azote (schéma 5).

Le composé est symétrique et par conséquent un signal peut représenter deux carbones. Ainsi à 24 ppm, nous avons un signal qui est attribué au carbone du méthyle (C4-CH3). Les carbones liés à des fonctions imines sont de deux types : (C7, C7') qui présentent un déplacement chimique à 162 ppm et (C10, C10') qui ont leur signal à 167 ppm. Le signal des carbones (C12, C12') et C1 est observé à 159,067 ppm. Les signaux des carbones (C11, C11', C15, C15') ; (C13, C13') ; (C14, C14') et (C16, C16') sont observés respectivement à 117,853, 117, 133 et 131,5 ppm. Le signal du carbone (C4) portant le méthyle apparaît à 119,416 ppm. Les carbones (C3 et C5) ont leur signal à 136 ppm alors que (C2 et C6) ont leur signal à 128 ppm.

Etude de la structure du composé 2-nitrobenzaldéhyde acétylhydrazone par spectrométrie Infrarouge (IR) et de Résonance Magnétique Nucléaire 6

Ce composé est obtenu selon le schéma réactionnel ci-dessous :



SCHEMA 6 : Synthèse du composé 6

La spectrométrie infrarouge nous indique les principales bandes. La bande intense à 1674 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ de l'acétyle. La bande à 1570 cm^{-1} correspond à l'absorption de la fonction imine ($\nu_{\text{C=N}}$) et la bande vers 3215 cm^{-1} est attribuée à celle de la liaison N-H.

La spectrométrie RMN ^1H indique un singulet à 1,9 ppm correspondant aux trois protons du groupement méthyle de l'acétyle (s, 3H, C2-CH3). Les déplacements chimiques des protons aromatiques et du proton porté par le carbone de la fonction imine sont observés à 7,5-8,1 et 8,5 ppm respectivement. On observe un autre signal à 8,3 ppm correspondant à un proton attribué au NH. Le signal présent à 11,3 ppm sous forme d'un singulet à un proton est attribué à celui de l'hydroxyle (HO-C2) de l'iminol.

La RMN ^{13}C montre qu'il y a une coexistence des deux formes du composé car on observe un signal à 172.37 ppm qui est attribué au carbone C=O de l'acétyle et un autre signal à 148.081 ppm qui ne peut être attribué qu'à un carbone lié par une simple liaison à un oxygène. Le carbone imine a son signal à 165.065 ppm et ceux des groupements méthyliques sont à 20.293 ppm (C1') et 21.736 ppm (C1). Ceci confirme qu'il y a un équilibre entre les deux formes tautomères.

IV - CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons décrit la synthèse de quelques hydrazones et nous avons étudié leurs structures par les spectrométries Infra Rouge et de Résonance Magnétique Nucléaire. L'exploitation des données expérimentales a permis de mettre en évidence pour certaines de ces molécules des équilibres tautomères en solution et l'existence de liaison hydrogène. Dans la suite du travail nous allons exploiter la RMN à basse température pour voir si les structures en équilibre en solution vont être maintenues.

Remerciements : Nous remercions l'Académie des Sciences du Tiers Monde (Trieste, Italie) pour son soutien financier (Grant Number 97-034 RG / CHE / AF / AC).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - RAKHA T. H., IBRAHIM K.M., ABDALLAH A. M. and HASSANIAN M.M. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, (1996): 26(7), 1111.
- [2] - CARCELLI M., IANELLI S., MAVILLA L., PELIZZI C. and PELIZZI G., *Inorg.Chim. Acta* (1996) : 245, 43.
- [3] - TANIGUCHI S., *Bull. Chem. Soc. Jpn* (1984): 57, 2686.

[4] - CASELLATO U., FREGONA D., SITRAN S., VIGATO P. A. and FENTON D. E., *Inorg. Chim. Acta* (1985); 236, 101.

[5] - YUNYIN N., PEIKUN C., HOUGYUN Z., QINGAN W. and FENG L. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1998); 28(4), 637.

[6] - KUMAR P. A. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1998); 28(5), 699.

[7] - CHAN S. C., KOH L. L., LEUNG P.-H., RANFORD J.D., and SIM K. Y. *Inorg. Chim. Acta* (1995); 236, 101.

[8] - OKAWA H. *Bull. Chem. Soc. Jpn* (1970); 43, 3019.

[9] - GRZYBOWSKI J. J.; MERRELL P. and URBACH F. L. *Inorg. Chem.* (1978) ; 17. 3078.