

# SYNTHÈSE DE LIGANDS ORGANIQUES PAR REACTION DE CONDENSATION ET PAR REACTION CATALYSÉE PAR Gd ET Nd. DÉTERMINATION DE STRUCTURE PAR SPECTROSCOPIE ET PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

M. GAYE\*, A. Salam SALL\*, F.B.TAMBOURA\*, O. DIOUF\*, A. GASSAMA\*  
and Y.PONTILLON\*\*

\*Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques,  
Département de Chimie. Dakar, Sénégal.

\*\*Institut Laue-Langevin 6, rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

(Reçu le 29/09/2000 – Révisé le 07/01/2002)

**Summary :** The reaction of condensation between hydrazide and aldehyde allowed the formation of compounds **1**, **2** and **3**. The compound **3** can also be synthesized from **1** or **2** in the presence of  $\text{Ln}(\text{NO}_3) \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ). Monocrystal of **3** was studied by X-ray diffraction and reveals a trans planar structure.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a=8,514(3)$  Å,  $b=6,307(1)$  Å,  $c=11,820(1)$  Å,  $\gamma=107,91(3)$ ,  $V=603,7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $R_1(F^2) = 0.0478$ ,  $wR_2(F^2) = 0.1068$ ,  $T=298$  K.

**Keys words :** Hydrazide, Hydrazone, Lanthanide, Infrared, NMR, X-rays

## I - INTRODUCTION

Des travaux effectués au laboratoire ont porté sur la synthèse de ligands fonctionnalisés issus de la condensation d'amines fonctionnalisées et de composés carbonylés fonctionnalisés<sup>(1, 2)</sup> suivant la réaction décrite ci dessous (Schéma 1).

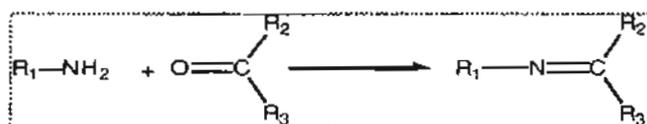
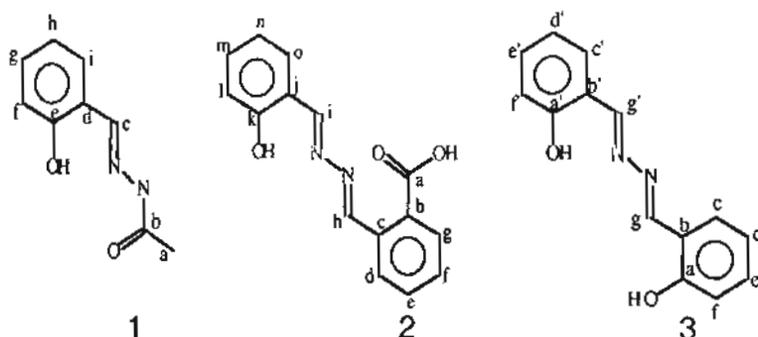


Schéma 1

Les salicylidèneamines ont fait l'objet de plusieurs études en regard à l'intérêt croissant des propriétés photochromiques et thermo-chromiques observées dans ces types de composés<sup>[3, 4]</sup>. Un intérêt particulier a été accordé aux ligands polydentates résultant de la condensation d'une molécule d'hydrazide avec une molécule de salicylaldéhyde substitué ou non. On obtient ainsi des motifs structuraux (Figure 1) qui peuvent conduire à des complexes mono ou binucléaires<sup>[5, 6]</sup>.

**FIGURE 1** : Structures des trois composés synthétisés



La réaction de ces composés avec les sels métalliques a permis de mettre en évidence leur nature chélatante<sup>[7, 8]</sup>. On peut ainsi accéder à des complexes de métaux de transition qui ont des activités biologiques intéressantes<sup>[9]</sup>. Ces ligands sont également utilisés dans la synthèse de dérivés de lanthanides qui ont des propriétés magnétiques et optiques particulièrement intéressantes<sup>[10]</sup>.

Afin d'étudier le comportement de ces composés en présence de sels de métaux lourds tels que Gd ou Nd, nous avons synthétisé un dérivé azino. En présence de ces sels de métaux, on observe une réaction particulière qui permet d'aboutir à un même dérivé 3 quel que soit la molécule de départ 1 ou 2. Dans ce travail nous décrivons la synthèse de différents hydrazonoïdes et nous étudions leurs structures par différentes méthodes spectroscopiques. L'étude cristallographique de 3 a permis de confirmer la structure déjà connue<sup>[11]</sup>.

## II - PARTIE EXPERIMENTALE

L'hydrazide de l'acide acétique, l'*o*-hydroxybenzaldéhydehydrazone, le salicylaldéhyde et l'acide 2-formylbenzoïque proviennent de la firme Janssen (pureté 99%) et ont été utilisés directement sans purification supplémentaire. Les solvants utilisés sont l'éthanol, l'acétonitrile, le chloroforme et le diméthylsulfoxyde (produits Aldrich pour la synthèse).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en suspension dans le Nujol à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 580, les faces utilisées sont en Bromure de Potassium. Les points de fusion sont déterminés avec un appareil Buchi 530 en utilisant des tubes capillaires. Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service d'Analyses du CNRS Vernaison (France). Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ARX 400 MHz à l'Université de Pharmacie de Chatenay Malabry (France).

### **2.1 Détermination de la structure par diffraction des rayons X**

Des monocristaux de **3** sont obtenus à partir d'une solution dans  $\text{CHCl}_3$  ou un mélange de  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Les données de la collecte et de l'affinement de la structure sont consignées dans le tableau 1. Les résultats de la diffraction des rayons X sont uniquement compatibles avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1/n$ . La structure est résolue en utilisant des méthodes directes et l'affinement est achevée par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU 1 : Données de la collecte

Dimensions du cristal, mm	0.1 x 0.1 x 0.1
Formule empirique	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	240,2676
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
Système cristallin	monoclinique
Z	2
a, Å	8,514(1)
b, Å	6,307(1)
c, Å	11,820(1)
β, deg	107,91(3)
V, Å <sup>3</sup>	603.7(6)
ρ(calc), g/cm <sup>3</sup>	0,969
μ <sub>calcd</sub> , mm <sup>-1</sup>	0,076
radiation (Mo, Kα), Å	0,71073
T, K	298(2)
indices finaux R [I > 2σ(I)]	R1=0,0478 ; wR2=0,1068
indices finaux R (pour toutes les données)	R1=0,1197 ; wR2=0,1269
Diffractomètre	CAD4 Diffractometer, ω-2θ
θ, deg	1,81 à 29,05
N(hkl) mesurés, N(hkl) unique	3113, 1832
Critère pour F <sub>obs</sub> , N(hkl) <sub>gt</sub> :	F <sub>obs</sub> > 4σ(F <sub>obs</sub> )
N(param) affiné :	207
Programme :	SHELX-1993 [14]

## 2.2 - Synthèse du Salicylaldéhyde acétylhydrazone $C_9H_{10}N_2O_2$ (1)

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, introduire 6 g (81 mmol) d'acétylhydrazide, ajouter 60 cm<sup>3</sup> d'un mélange eau/éthanol (50/50). A cette solution maintenue sous agitation et sous un chauffage léger (50 à 60°C), ajouter goutte à goutte 9,892 g (81 mmol) de salicylaldéhyde dans 40 cm<sup>3</sup> de mélange eau/éthanol (50/50). Le mélange obtenu est ainsi maintenu à reflux pendant 2 h. Un précipité blanc apparaît, il est récupéré par filtration, lavé avec le même solvant (H<sub>2</sub>O/EtOH) ensuite avec de l'éthanol refroidi. Il est séché sous P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> au dessiccateur. On obtient après recristallisation dans du chloroforme, 12,8 g de 1 soit un rendement de 89 %.

## 2.3 - Synthèse du 2-carboxyphénylsalicylaldéhydehydrazone $C_{15}H_{12}N_2O_3$ (2).

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, introduire 5 g (36,72 mmol) d'hydrazone de salicylaldéhyde. Ajouter 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol. A cette solution à reflux et sous agitation, on ajoute une solution de 5,51 g (36,72mmol) d'acide 2-formylbenzoïque dans 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On maintient le reflux pendant 2 heures durant lesquelles il apparaît un précipité jaune que l'on filtre. On le lave avec deux fois 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol avant de le sécher sur du P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> au dessiccateur.

## 2.4 - Synthèse du 2, 2'-Azinodiméthylidiphénol $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (3)

### *Méthode A*

A 0,5 g de 1 (2,76 mmol) contenu dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'un mélange CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN que l'on agite pendant 10 mn avant de le filtrer. Le filtrat est ensuite ajouté à une solution de 0,4514 g (1 mmol) de Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile. Le mélange ainsi obtenu est laissé à évaporation lente. On obtient des monocristaux jaune pâle utilisables en diffraction des RX.

### **Méthode B**

A 0,5 g de 2 ( 1,864 mmol) contenu dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, on ajoute 60 cm<sup>3</sup> d'éthanol. A cette suspension on ajoute une solution de 0,4384 g (1 mmol) de Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O dans 10 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à reflux pendant 2 heures. On obtient une solution jaune que l'on filtre à chaud. Après 48 heures de repos on récupère un précipité jaune que l'on recristallise dans le chloroforme pour obtenir des monocristaux jaune pâle utilisables en diffraction des RX.

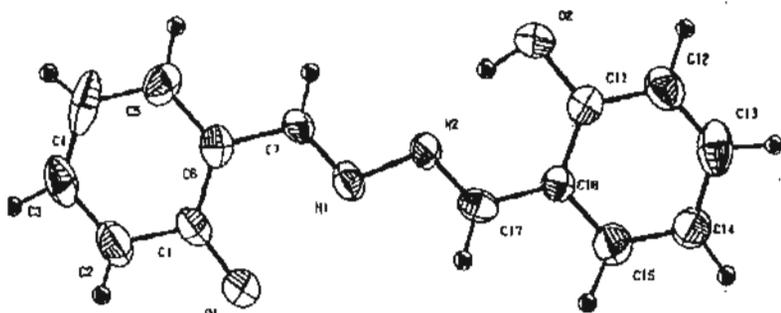
### **Méthode C**

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, introduire 2,2 g (16,38 mmol) de salicyaldéhyde et 15ml d'éthanol. Ajouter ensuite une solution de 2,5 g (18,36 mmol) d'o-hydroxybenzaldéhyde hydrazone dissous dans 10 ml d'éthanol. Ajouter 2 gouttes d'acide acétique glacial et chauffer le mélange à reflux pendant 3 heures. Il apparaît un précipité jaune que l'on filtre et que l'on lave avec deux fois 10 ml d'éthanol puis deux fois 10 ml d'ether. On sèche la poudre obtenue sur P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> au dessiccateur. On obtient 3,86 g de 3, soit un rendement de 98%.

## **III - RESULTATS ET DISCUSSIONS**

La mise en œuvre de procédures convenables décrites dans la partie expérimentale nous a permis d'obtenir des composés de condensation 1 : 1 entre un hydrazide et un composé carbonylé. Ces composés seront désignés par 1, 2, 3 et représentés dans la figure 1. Ils sont stables à l'air et peuvent être conservés à température ambiante sans difficulté. Les rendements de ces réactions sont quantitatifs (89-98 %) et on obtient des produits analytiquement purs (tableau 2). Le composé 3 peut également s'obtenir à partir des ligands 1 et 2.

FIGURE 2 : Diagramme ORTEP et schéma de numérotation de 3.



Les principales bandes infrarouge relatives à ces composés sont consignés dans le tableau 3. L'absence de bande  $\nu(\text{NH}_2)$  dans tous les spectres aux environs de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une forte bande vers  $1620 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  confirment bien que la réaction de condensation a eu lieu. Il apparaît également une forte bande à  $1682 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement amide dans le spectre du composé **1**. Dans le spectre du composé **2**, on observe une forte bande à  $1776 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dans le cas où le proton de la fonction acide n'est pas engagée dans une liaison hydrogène. Dans le cas d'une liaison hydrogène intramoléculaire, il y a abaissement de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dont la bande est observée à  $1662 \text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène est observé dans le cas des acides *p*-hydroxybenzoïque ( $\nu(\text{C}=\text{O})=1680 \text{ cm}^{-1}$ ) où il n'existe pas de liaison hydrogène intramoléculaire et salicylique ( $\nu(\text{C}=\text{O})=1665 \text{ cm}^{-1}$ ) où il y a présence de liaison hydrogène intramoléculaire<sup>[12]</sup>. Dans le spectre de **1** et de celui de **2** on relève une forte bande à  $1574 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations du squelette aromatique. Cette bande se situe à  $1572 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de **3**. Les bandes de déformation correspondants à C-H des noyaux aromatiques apparaissent entre  $760$  et  $670 \text{ cm}^{-1}$ .

Les données RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont consignées dans le tableau 4. Les spectres RMN du proton  $^1\text{H}$  des composés en solution dans le  $d_6$ -dmso indiquent la présence de protons aromatiques dans le domaine 6,95 – 7,70 ppm. Les protons des groupements imines présentent un déplacement chimique entre 8,20 et 9,00 ppm.

**TABLEAU 2 : Données physiques et analyses élémentaires des composés.**

Formule	Couleur	Masse <sup>a</sup>	%C	%H	%N	m.p. <sup>b</sup>	Rdt. <sup>c</sup>
			calc.(exp)	calc.(exp)	calc.(exp)		
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	rouge	178,1918	60,66 (60,41)	5,66 (5,61)	15,72 (15,65)	189	89
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	jaune	268,2732	67,16 (67,13)	4,51 (4,52)	10,44 (10,46)	190	82
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	jaune	240,2628	69,99 (69,91)	5,03 (5,05)	11,66 (11,63)	206	98

a) Masse molaire/g/mol ; b) Température de fusion en °C; c) Rendement

**TABLEAU 3 : Principales bandes infrarouge des composés.**

Formule	$\nu(\text{C}=\text{O})^d$	$\nu(\text{C}=\text{N})^d$	$\nu(\text{C}=\text{C})^d$	$\nu(\text{C}-\text{O})^d$
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1682	1621	1576	1265
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1776 et 1662	1622	1574	1263
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		1680	1580	1270

<sup>d</sup>Fréquence en  $\text{cm}^{-1}$

Les protons des groupements hydroxyles présentent un déplacement chimique autour de 11,40 ppm. Les seules différences notables se situent au niveau des protons méthyliques  $\text{CH}_3\text{CO}$  ( $\delta=2,15$  ppm) et du proton H-N masqué par le signal du  $\text{HC}=\text{N}$  à ( $\delta=8,21$  ppm) dans le spectre du composé 1. L'expansion du spectre montre clairement que le signal du proton H-N ( $\delta=8,23$  ppm) résonne sous forme de singulet accolé au signal singulet représentant le proton  $\text{HC}=\text{N}$ . On doit observer l'étroite correspondance entre les déplacements chimiques observés

dans les spectres RMN du  $^1\text{H}$  des trois composés. L'enregistrement du spectre DEPT a permis d'attribuer les signaux des  $^{13}\text{C}$ . Dans le spectre de  $^{13}\text{C}$  de **1** on observe dans la région des champs faibles un signal à 166,86 ppm correspondant à  $\text{C}=\text{O}$  (amide) et un signal à 159,36 ppm attribué à  $\text{C}=\text{N}$ . On observe un déplacement vers les champs faibles de  $\delta\text{C}=\text{N}$  dans les spectres de **2** et **3** apparaissant à 164,10 et 163,32 d'une part et à 162,9 ppm d'autre part. En comparant les groupements imines, on voit que **N** est plus basique dans le cas de **1** à cause de la forte délocalisation qui peut subvenir dans les cas de **2** et de **3**. Ceci provoque un déplacement chimique des  $^{13}\text{C}$  vers les champs faibles. Dans le spectre de **2** il apparaît un signal à 169,10 ppm caractéristique d'un carbone d'un groupement acide.

**TABLEAU 4 : Données RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$**

Molécule	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)
<b>1</b> $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	2,15(3H, s, $\text{CH}_3$ - $\text{C}=\text{O}$ ) 7,30(4H, m, H-Ar) 8,21-8,23(2H, s, $\text{HC}=\text{N} + \text{HN}-\text{N}$ ) 11,4(1H, s, HO-Ar)	21,6( $\text{C}^a$ ) ; 166,8( $\text{C}^b$ ) 149,3( $\text{C}^c$ ) ; 146,9( $\text{C}^d$ ) 159,3( $\text{C}^e$ ) ; 120,4( $\text{C}^f$ ) 132,4( $\text{C}^g$ ) ; 120,8( $\text{C}^h$ ) 132,0( $\text{C}^i$ )
<b>2</b> $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	7,20(8H, m, H-Ar) 8,2(1H, s, $\text{HC}=\text{N}-\text{Ar}-\text{OH}$ ) 8,4(1H, s, $\text{HC}=\text{N}-\text{Ar}-\text{COOH}$ ) 11,4(1H, s, HO-Ar) 13,1(1H, s, $\text{HOOC}-\text{Ar}$ )	169,10( $\text{C}^a$ ) ; 131,21( $\text{C}^b$ ) 133,02( $\text{C}^c$ ) ; 130,13( $\text{C}^d$ ) 133,05( $\text{C}^e$ ) ; 131,32( $\text{C}^f$ ) 127,26( $\text{C}^g$ ) ; 163,32( $\text{C}^h$ ) 164,10( $\text{C}^i$ ) ; 121,02( $\text{C}^j$ ) 159,10( $\text{C}^k$ ) ; 118,40( $\text{C}^l$ ) 133,10( $\text{C}^m$ ) ; 121,39( $\text{C}^n$ ) 132,20( $\text{C}^o$ )
<b>3</b> $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	6,15(4H, m, H-Ar) 7,35(2H, m, H-Ar) 7,65(2H, m, H-Ar) 9,00(2H, s, $\text{HC}=\text{N}$ ) 11,00(s, 2H, HO-Ar)	159,80( $\text{C}^a, \text{C}^a$ ) ; 147,10( $\text{C}^b, \text{C}^b$ ) 132,00( $\text{C}^c, \text{C}^c$ ) ; 120,60( $\text{C}^d, \text{C}^d$ ) 132,20( $\text{C}^e, \text{C}^e$ ) ; 120,80( $\text{C}^f, \text{C}^f$ ) 162,90( $\text{C}^g, \text{C}^g$ )

Le composé **3** donne des monocristaux à partir de sa solution dans  $\text{CHCl}_3$  ou dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (50/50) qui peuvent subir la diffraction des rayons X. Les données sont résumées dans le tableau 1. La figure 2 montre la structure moléculaire de **3**. Les coordonnées des atomes et les angles de liaison sont consignés dans le tableau 5, tandis que les distances inter-atomiques et les angles sont donnés dans le tableau 6 grâce à l'affinement de la structure. Seul  $\text{H}(\text{O}1)$  n'a pas été localisé (tableau 7). Ceci peut être expliqué par la tautomérie qui peut exister entre deux formes. Le transfert du proton de l'hydroxyle à l'azote du groupement imine peut être réversible. Xue-Xiang *et coll.* ont montré que la distance entre O et N qui sont liés par une liaison hydrogène intermoléculaire est de 2,611(6) Å et est comparable à celle observée dans le cas du composé thermochromique N,N'-disalicylidéne-1,6-pyrénédiamine<sup>[13]</sup>. Les longueurs de liaison O1-C1 et O2-C11 qui valent respectivement 1,320(8) et 1,376(8) Å sont comparables aux valeurs observées dans le cas du N-salicylidéneaniline<sup>[13]</sup>. Les liaisons C=N (N1-C7 et N2-C17) de la base de Schiff ont essentiellement un caractère double et valent respectivement 1,266(8) et 1,290(8) Å. La moyenne des distances en les atomes de carbones des cycles vaut 1,385 Å et traduit le caractère intermédiaire (entre une liaison C-C et C=C) de ces liaisons. Les longueurs de liaison C6-C7 et C16-C17 qui valent respectivement 1,469 (10) Å et 1,444 (10) Å traduisent le caractère simple de ces liaisons. La liaison N1-N2 est une liaison simple et vaut 1,402(3) Å. La présence d'un centre d'inversion, les angles de liaison N2-C17-C16 (120,6(6)) et N2-C7-C6 (121,0(6)) et les angles de torsion N1-C7-C6-C1 (-2,61(7)°) et N-C7-C6-C5 (179,51(7)°) montrent que la structure est plane et que les groupements aromatiques sont en position *trans*.

**TABLEAU 5** : Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub>
O(1)	0,6211(6)	0,1100(10)	0,7240(5)	0,0680(19)
O(2)	0,3811(6)	0,7574(10)	0,2735(4)	0,069(2)
N(1)	0,5038(6)	0,3487(8)	0,5399(5)	0,0410(16)
N(2)	0,4978(6)	0,5185(8)	0,4620(5)	0,0376(16)
C(1)	0,4883(9)	-0,0079(12)	0,6793(6)	0,044(2)
C(2)	0,4721(11)	-0,1905(13)	0,7408(7)	0,056(2)
C(3)	0,3337(10)	-0,3221(10)	0,6969(7)	0,054(2)
C(4)	0,2189(11)	-0,2750(12)	0,5923(8)	0,068(3)
C(5)	0,2292(8)	-0,0965(11)	0,5287(6)	0,047(2)
C(6)	0,3859(8)	0,0360(11)	0,5716(6)	0,0390(19)
C(7)	0,3816(9)	0,2248(9)	0,5031(6)	0,037(2)
C(11)	0,5161(8)	0,8850(12)	0,3221(6)	0,043(2)
C(12)	0,5333(9)	1,0700(13)	0,2604(7)	0,052(2)
C(13)	0,6638(9)	1,1944(12)	0,3019(7)	0,059(3)
C(14)	0,7860(8)	1,1466(11)	0,4080(6)	0,053(2)
C(15)	0,7670(8)	0,9663(12)	0,4714(6)	0,050(2)
C(16)	0,6325(8)	0,8312(10)	0,4283(6)	0,0341(18)
C(17)	0,6205(9)	0,6479(11)	0,4983(6)	0,040(2)

TABLEAU 6 : Longueurs de liaison (Å) et angles (degrés)

O(1)-C(1)	1,320(8)	C(7)-N(1)-N(2)	112,7(4)
O(2)-C(11)	1,376(8)	C(17)-N(2)-N(1)	113,7(4)
N(1)-C(7)	1,266(8)	O(1)-C(1)-C(2)	117,9(7)
N(1)-N(2)	1,402(3)	O(1)-C(1)-C(6)	123,9(7)
N(2)-C(17)	1,290(8)	C(2)-C(1)-C(6)	118,2(7)
C(1)-C(2)	1,391(11)	C(1)-C(2)-C(3)	120,2(7)
C(1)-C(6)	1,403(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120,2(7)
C(2)-C(3)	1,404(10)	C(3)-C(4)-C(5)	121,2(7)
C(3)-C(4)	1,360(11)	C(4)-C(5)-C(6)	119,1(7)
C(4)-C(5)	1,376(11)	C(5)-C(6)-C(1)	121,0(7)
C(5)-C(6)	1,395(9)	C(5)-C(6)-C(7)	119,5(7)
C(6)-C(7)	1,469(10)	C(1)-C(6)-C(7)	119,5(7)
C(11)-C(16)	1,381(9)	N(1)-C(7)-C(6)	121,0(6)
C(11)-C(12)	1,406(11)	O(2)-C(11)-C(16)	120,6(7)
C(12)-C(13)	1,325(10)	O(2)-C(11)-C(12)	118,4(7)
C(13)-C(14)	1,394(10)	C(16)-C(11)-C(12)	121,0(7)
C(14)-C(15)	1,398(11)	C(13)-C(12)-C(11)	120,6(7)
C(15)-C(16)	1,392(9)	C(12)-C(13)-C(14)	120,9(7)
C(16)-C(17)	1,444(10)	C(13)-C(14)-C(15)	118,7(7)
		C(16)-C(15)-C(14)	121,3(7)
		C(11)-C(16)-C(15)	117,5(7)
		C(11)-C(16)-C(17)	124,1(6)
		C(15)-C(16)-C(17)	118,4(6)
		N(2)-C(17)-C(16)	120,6(6)

**TABLEAU 7** : Coordonnées des atomes d'hydrogène et facteurs de températures isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

Atome	x	y	z	Ueq
H(20)	0,395(3)	0,654(5)	0,336(3)	0,022(8)
H(2)	0,544(5)	-0,206(6)	0,814(4)	0,028(12)
H(3)	0,336(6)	-0,418(10)	0,761(5)	0,074(19)
H(4)	0,134(7)	-0,351(10)	0,584(5)	0,07(2)
H(5)	0,133(4)	-0,060(5)	0,460(3)	0,009(9)
H(7)	0,290(4)	0,258(6)	0,440(3)	0,013(11)
H(12)	0,433(5)	1,129(8)	0,189(4)	0,054(16)
H(13)	0,690(5)	1,338(7)	0,268(4)	0,039(12)
H(14)	0,886(5)	1,235(7)	0,446(4)	0,032(13)
H(15)	0,834(7)	0,937(10)	0,566(5)	0,11(3)
H(17)	0,694(5)	0,636(6)	0,580(4)	0,022(12)

#### IV - CONCLUSION

Nous retiendrons que le 2,2'-azinodiméthylidiphénol peut être synthétisé par trois voies différentes. La voie directe utilisant une réaction de condensation du o-hydroxybenzaldéhyde-hydrazone et du salicylaldéhyde nous a permis de synthétiser cette molécule avec un rendement quantitatif. Les métaux lourds tels que Gd et Nd sont des catalyseurs qui ont permis d'obtenir le composé 2,2'-azinodiméthylidiphénol à partir du o-hydroxybenzaldéhyde-N-acétylhydrazone et du 2-carboxyphénylsalicylaldéhyde hydrazone. Nous nous proposons d'optimiser et d'étudier le mécanisme de la réaction dans un travail futur afin de voir s'il est possible de généraliser l'utilisation des lanthanides comme catalyseurs dans ce type de réaction.

**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] - M. GAYE, O. SARR, A. S. SALL, O. DIOUF et S. HADABERE, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 11(2), 11 (1997).
- [2] - O. DIOUF, D.G. SALL, M.GAYE, A. S. SALL, U. CASELLATO et R. GRAZIANI, *Z. Kristallogr. NCS* 214, 493 (1999).
- [3] - M. CARLES, F. MANSILLA-KOBLAVI, J.A. TENON, Y.T. N'GUESSAN et H. BODOT, *J. Phys. Chem.* 97, 3716 (1993).
- [4] - F. MANSILLA-KOBLAVI, Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences Physiques, (1993), Université Nationale de Côte d'Ivoire.
- [5] - S. C. CHAN, L. L. KOH, P.-H. LEUNG, J. D. RANFORD et K. Y. SIM, *Inorg. Chim. Acta* 236, 101 (1995).
- [6] - J. D. RANFORD, J. J. VITTAL et Y. M. VANG, *Inorg. Chem.* 37, 1226 (1998).
- [7] - M. CARCELLI, S. IANELLI, L. MARILLA, C. PELIZZI et G. PELIZZI, *Inorg. Chim. Acta* 245, 43 (1996).
- [8] - S. QING-BAO, J. PAN-MING, W. XIAO-LI, H. GUO-SHENG et M. YONG-XIANG, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 26(10), 1753 (1996).
- [9] - H. A. OFFEE, W. SIEFKEN et G. DOMAGK, *Z. Naturforsch., Teil B*, 7, 446 (1952).
- [10] - B. SINGH, P. KRAMOD SINGH et P. KRAVEEN SINGH, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 26(10), 1621(1996)

[11] - X. XU, X. YOU, Z. SUN, X. WANG et H. LIU, *Acta Cryst.* C50, 1169 (1994).

[12] - R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, T. C. MORRIL, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley Sons, Fourth Edition, 1981, New york.

[13] - T. INABE, N. HOSHINO, T. MITANI et Y. MURUYAMA ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 2245 (1989).

[14] - G. M. SHELDRICK, (1993). SHELX L93 "Program for the Refinement of Crystal Structure", University of Göttingen, Germany.