

## Synthèse et caractérisation des complexes dérivant du ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) 2, 6-diformyl-4-chlorophénol. (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl) (H<sub>7</sub>L). Etude spectroscopique, conductimétrique et magnétique.

## Synthesis and characterization of complexes from the ligand (2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) 2, 6-diformyl-4-chlorophénol. (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl) (H<sub>7</sub>L). Spectroscopic, conductimetric and magnetic study

Diop M<sup>1</sup>\*; Thiam E.I.; Tamboura F.; B.; Sy A ; Diallo M., Gaye P.A. ; Gaye M. L.

### Résumé :

Le ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide)-2,6-diformyl-4-chlorophénol. (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl) (H<sub>7</sub>L) est synthétisé par une réaction de condensation entre un aldéhyde et une amine. Les complexes sont préparés suivant la stœchiométrie 1 :1. La caractérisation par spectroscopie IR et RMN (<sup>1</sup>H ; <sup>13</sup>C), du ligand et de ses complexes confirme que la réaction a eu lieu et met en évidence, pour le ligand, l'établissement d'une liaison hydrogène entre le proton lié à l'atome d'azote de l'hydrazine et l'atome d'oxygène de la fonction amide. L'étude structurale des complexes de lanthanides [Ln (H<sub>7</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>](NO<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>z</sub>, mononucléaires, montre qu'en solution comme à l'état solide le ligand est pentadentate. Il ya deux types de nitrate. Deux groupements nitrate sont reliés métal lanthanide. L'autre est ionique. Les mesures conductimétriques montrent que les solutions des complexes sont des électrolytes de types 1 :1. Les mesures magnétiques montrent que les valeurs des moments magnétiques sont proches de celles des ions libres.

### Mots clés :

Infra rouge (IR), RMN, amide, hydrazine, lanthanide

### Summary

The Schiff base bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide)-2,6-diformyl-4-chlorophénol. (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl) (H<sub>7</sub>L) is synthesized by a condensation reaction between an aldehyde and an amine. Complexes have been synthesized in 1:1 molar ratio. The characterisation of the ligand and its complex by IR and NMR spectroscopies confirm the condensation and the establishment of a hydrogen bond between the proton of the nitrogen atom of hydrazine and the oxygen atom of the function amide. The structural study of synthesized lanthanides complexes [Ln (H<sub>7</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>](NO<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>z</sub> reveals that in solution, as in a solid state, the ligand is pentadentate. There are two types of nitrate. Just two nitrate groups are related to lanthanide metal. The other nitrate is ionic. Conductimetric measurements show that the solutions of the complexes are 1:1 electrolytes. The magnetic measurements results show that the magnetic moments values are close with those of the free ions.

### Keywords:

Infra-red (IR), NMR, amide, hydrazine, lanthanide

<sup>1</sup>\* **Correspondant** : Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA). Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR (UCAD). Faculté Des Sciences et Techniques (FST). Département de Chimie. Mayoro DIOP : Email : [mayorodiop2000@yahoo.fr](mailto:mayorodiop2000@yahoo.fr), BP 45 538 DAKAR-FANN DAKAR SENEGAL.

## 1. Introduction

Dans les années soixante, Shulman *et al.*, (1) ont montré l'existence de chélation métallique dans beaucoup de processus biologiques. Il a été prouvé que beaucoup de substances naturelles se présentent sous forme de complexes métalliques. La vitamine « B 12 » est un complexe du cobalt (2) ; l'hémoglobine est un complexe du fer (3). La chlorophylle, qui est une substance organique qui permet aux plantes vertes d'effectuer la photosynthèse, est un complexe du magnésium (4). Les enzymes comme la tyrosinase (5) ; l'hémocyanine (6) ; la laccase (7, 8) ; le cérélaplasmine (9, 10) et l'oxyde d'ascorbat (11, 12) sont des complexes dinucléaires de cuivre.

Au cours de la décade passée une attention particulière a été accordée à la synthèse des complexes mono, homo et hétéropolynucléaires des lanthanides (13). De nombreuses études détaillées sur les propriétés stéréochimiques, électroniques, magnétiques et catalytiques ont permis d'avoir une compréhension plus pointue de ces composés.

Les complexes mononucléaires des lanthanides (III) ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche à cause de leurs propriétés magnétiques et optiques [14]. Ces composés peuvent être appliqués dans le domaine de la médecine, du traitement de l'information, de l'extraction sélective, de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), de la luminescence etc. [15].

La recherche au sein de notre laboratoire s'est focalisée sur de nouveaux types de ligands présentant un motif hydrazino pour plusieurs raisons. Ces ligands présentent un intérêt pharmacologique avéré. Par exemple le thiosemicarbazone constitue l'un des premiers ligands à être synthétisé présentant des propriétés antivirales et pharmacologiques importantes [16]. En plus, ces complexants possèdent une large flexibilité dans la coordination du fait de la libre rotation autour de la liaison azote-

azote. L'angle azote-métal-azote dépend de la nucléarité du complexe formé [17].

Dans ce travail, nous présentons la synthèse et la caractérisation, par spectroscopie IR et RMN, d'un ligand présentant un motif hydrazino et de ces complexes mononucléaires de lanthanides (III). L'étude des propriétés magnétiques et conductimétriques est réalisée.

## 2. Partie expérimentale

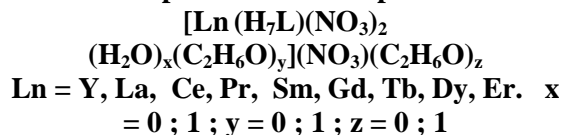
L'amine (2-hydrazino-2-oxo-acétamide) provient de la firme JANSSEN. De pureté 99%, elle est utilisée sans purification préalable. L'aldéhyde (2,6-diformyl-4-chlorophénol) est préparé à partir de la procédure décrite dans la littérature et recristallisé dans un mélange hexane/chloroforme [18]. Les solvants utilisés sont l'éthanol, le chloroforme, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformaldéhyde (DMF) et l'hexane (produits Aldrich)

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO 5800 FT-IR de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UCAD (Université Cheikh Anta Diop). Les faces utilisées sont en KBr. Les échantillons forment une pâte avec le nujol ou avec l'hexachlorobutadiène (HCB). 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 et du chloroforme deutérés. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse "Dipartimento di chimica inorganica metallorganica ed analitica de l'université de padua" (ITALIE). Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil Büchi 530 en utilisant des tubes capillaires. Les mesures conductimétriques sont faites en utilisant un conductimètre WTW LF-330 avec des solutions millimolaires dans du diméthylformaldéhyde (DMF).

**Préparation du ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) 2, 6-diformyl-4-chlorophénol.**  
( $C_{12}H_{11}N_6O_5Cl$ ) ( $H_7L$ )

Dissoudre dans un ballon contenant 20 mL d'éthanol absolu 1 g (5,4177 mmol) de 2,6-diformyl-4-chlorophénol. Ajouter à la solution jaune claire obtenue 1,1169 g (10,8354 mmol) de 2-hydrazino-2-oxo-acétamide avec quelques gouttes d'acide acétique glacial. Porter le mélange réactionnel à reflux pendant deux heures. Il apparaît un précipité jaune qui est recueilli par filtration. Laver le produit d'abord avec de l'éthanol (2 x 10 ml) puis avec de l'éther (2 x 10 ml). Sécher sur  $P_4O_{10}$ . Le produit obtenu est jaune. Il cristallise avec une molécule d'éthanol et une molécule d'eau.

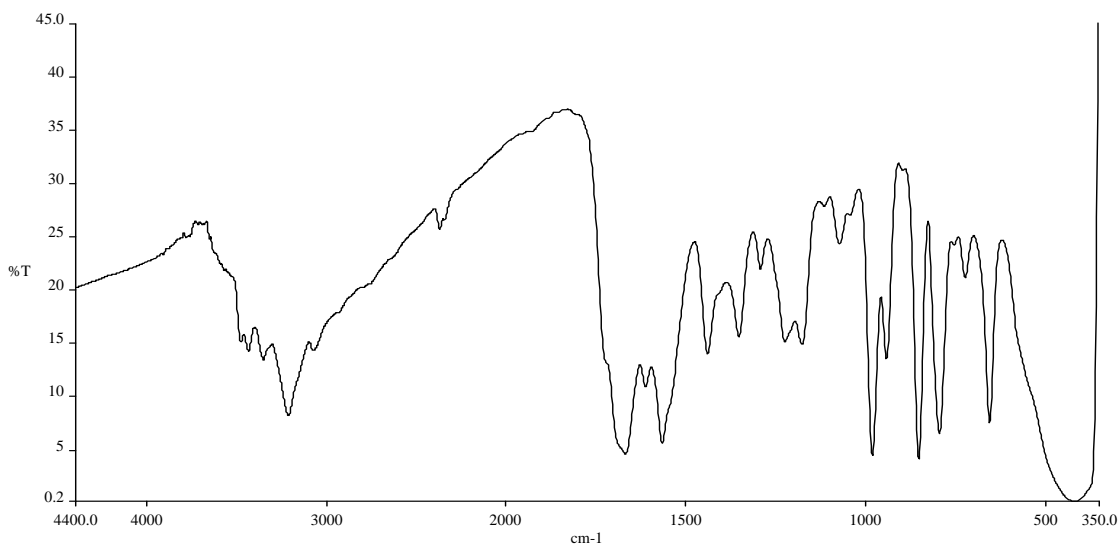
**Préparation des complexes**



ou pentahydraté. Il se forme un précipité qui est recueilli par filtration puis lavé d'abord avec de l'éthanol (2 x 10 mL) et ensuite avec de l'éther (2 x 10 mL) avant d'être séché sur  $P_4O_{10}$ .

Le spectre IR du ligand (figure 1), pris dans du nujol, montre des bandes d'absorption d'intensité moyenne à 3220 ; 1654 ; 1636 ; 1277 et 1015  $cm^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu(N-H)$  ;  $\nu(C=O)$  ;  $\nu(C=N)$  ;  $\nu(C-O)$  phénolique et  $\nu(N-N)$  [19]. La bande large apparue entre 3344  $cm^{-1}$  et 3100  $cm^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence  $\nu(OH)$  des molécules d'eau ou d'éthanol cristallisées à côté du ligand. L'absence des bandes de fortes intensités à 1682 et 1668  $cm^{-1}$  correspondants aux vibrations  $\nu(C=O)$  de l'aldéhyde de départ d'une part, la disparition de la bande à 3272  $cm^{-1}$  attribuée à  $\nu(N-H)$  de l'amine de départ d'autre part, corrélée à la présence d'une bande d'intensité moyenne à 1610  $cm^{-1}$

**Etude du ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) 2,6-diformyl-4-chlorophénol.**



**Figure 1.** Spectre IR de ( $C_{12}H_{11}N_6O_5Cl$ ) ( $H_7L$ )

**3. Mode opératoire général**

Introduire dans un ballon contenant 20 mL d'éthanol absolu 0, 1 g (0, 2819 mmol) de bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide)-2,6-diformyl-4-chlorophénol. Ajouter 10 mL d'une solution éthanolique contenant (0, 2819 mmol) de nitrate de lanthanide hexa

attribuable à la vibration  $\nu(C=N)$  montrent que la condensation a eu lieu [20].

Cette observation est confirmée par les spectres RMN du proton (figure 2) et du  $^{13}C$  (figure 3) enregistrés dans du  $d_6$ -dmso. En effet à la place du signal du roton de

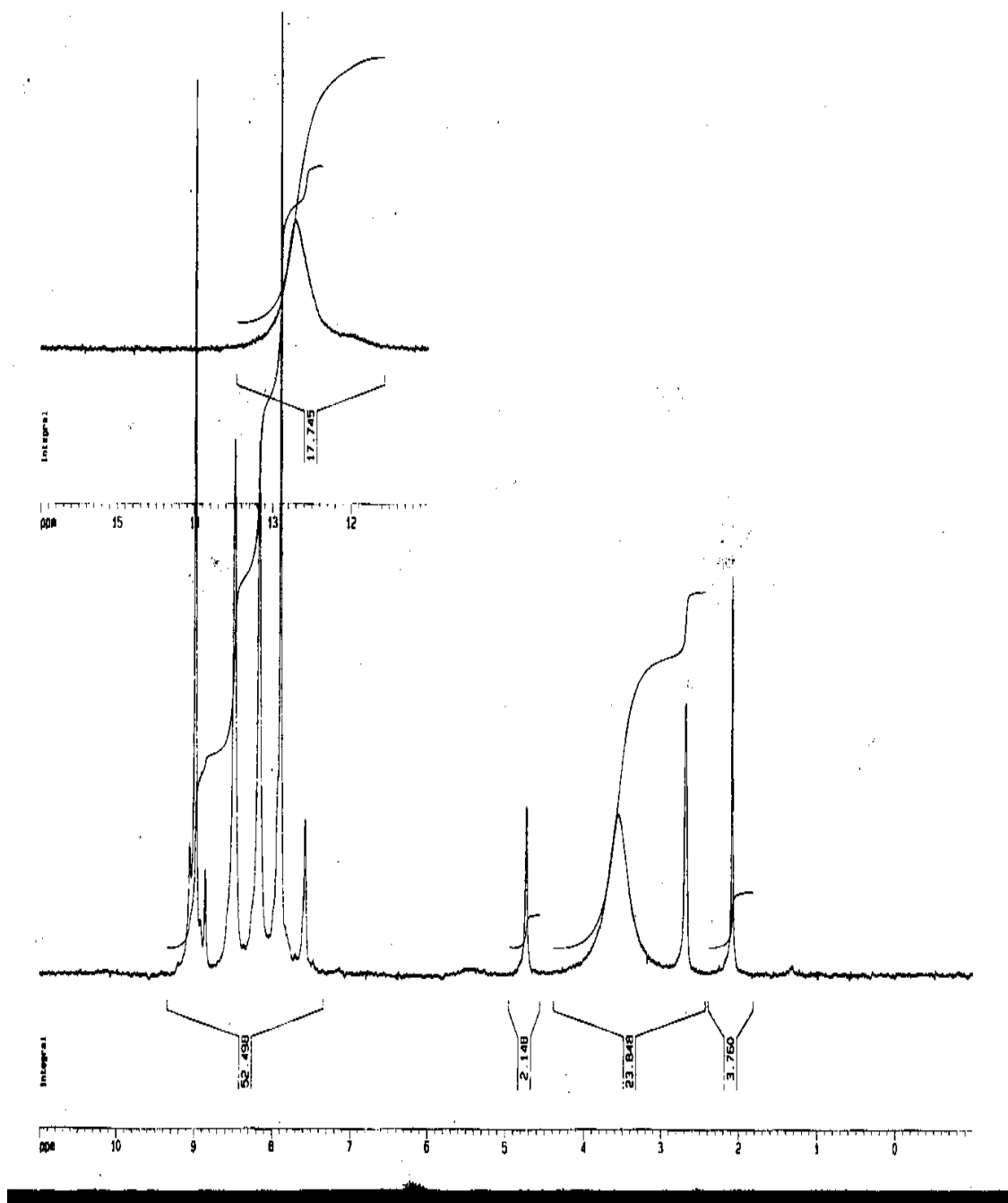


Figure 2. Spectre RMN du  $^1\text{H}$  du ligand ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cl}$ ) ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) ( $\text{H}_7\text{L}$ ).

l'aldéhyde attendu entre 9,5-10 ppm, il apparaît un singulet correspondant à deux protons à 8,3 ppm caractéristique des protons de l'imine. Le signal des deux protons de l'hydrazone ( $=\text{N}-\text{NH}-$ ) est repéré à 8,1 ppm tandis que celui des trois protons de l'amide ( $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ ) sort à 7,9 ppm. Le quatrième proton de l'amide est retrouvé à 7,6 ppm. Ce déplacement vers les champs forts est dû à l'établissement d'une liaison hydrogène entre ce proton et l'atome

d'oxygène de la fonction amide. Le singulet large apparu 12,7 ppm est attribué au proton phénolique. Le spectre du  $^{13}\text{C}$  montre que les deux carbonyles sont différents. Les signaux des carbones 6 et 7 (tableau I) sont respectivement relevés à 161,8 et 157,3 ppm. Le signal des protons iminiques est repéré à 147,9 ppm.

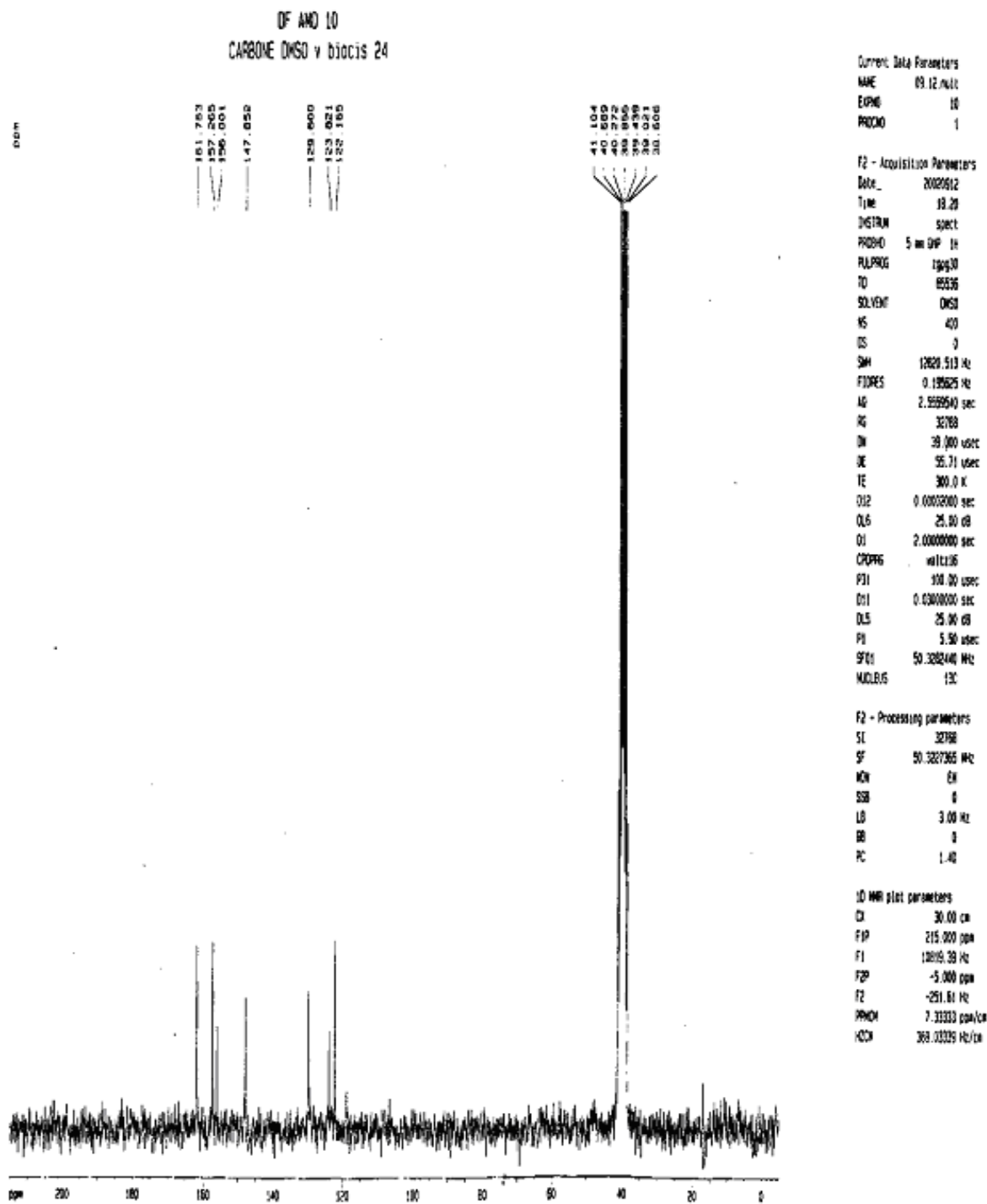
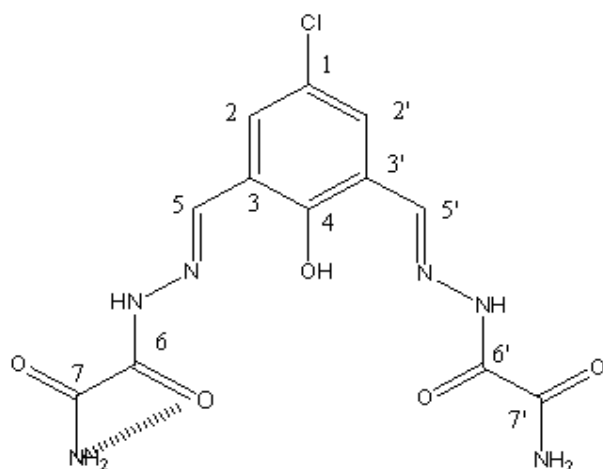


Figure 3. RMN du <sup>13</sup>C du ligand (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl)(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (H<sub>7</sub>L).

Tableau I. Attributions des signaux des spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du ligand

δ (ppm)	multiplicité	intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
7, 6	s	1	O=C-NH	122, 2	C3
7, 9	s	3	O=C-NH <sub>2</sub>	123, 8	C1
8, 1	s	2	=N-NH-	129, 6	C2
8, 5	s	2	-N=CH-	147, 9	C5
8, 9	m	2	Ar-H	156, 0	C4
12, 7	s	2	Ar-OH	157, 3	C7
				161, 8	C6

Sur la base des données spectroscopiques la structure du ligand est proposée à la figure 4.



**Figure 4.** Structure proposée du ligand (H<sub>7</sub>L).

La structure proposée du ligand confirme la condensation entre l'aldéhyde et l'amine et l'établissement d'une liaison hydrogène.

#### 4. Etudes des complexes

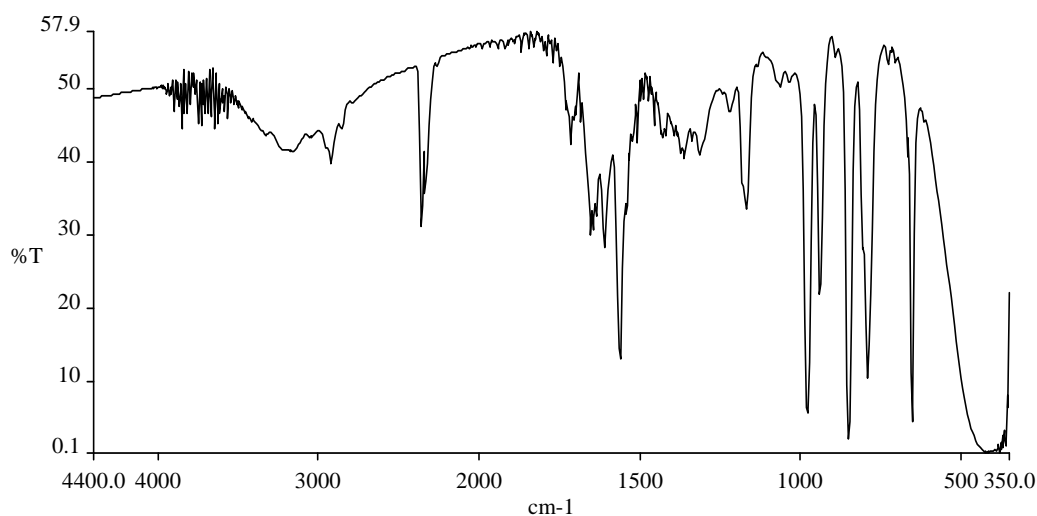
##### 4.1. Etude spectroscopique

La figure 5 représente le spectre IR du complexe [La(H<sub>7</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>).

Les fréquences des principales bandes des complexes et du ligand (H<sub>7</sub>L) libre sont regroupées dans le tableau II.

Sur le spectre IR du complexe de lanthane (figure 5), il apparaît des bandes d'absorption vers 1654 ; 1642 ; 1580 ; 1222 et 1018 cm<sup>-1</sup> attribuables respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  libre ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  lié ;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  phénolique et  $\nu(\text{N}-\text{N})$ . La bande d'absorption à 1654 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  libre montre qu'il existe dans les complexes un carbonyle libre qui ne participe pas à la coordination du métal. La bande pointée à 1642 cm<sup>-1</sup> attribuable  $\nu(\text{C}=\text{O})$  lié, corrélée à celle du ligand libre à 1666 cm<sup>-1</sup>, la baisse opérée par cette fréquence, montrent que l'atome d'oxygène de l'un des deux carbonyles est impliqué dans la coordination du métal. La bande  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de l'imine glisse également vers les basses fréquences. Elle passe de 1636 sur le spectre du ligand libre à 1580 cm<sup>-1</sup> sur le spectre des complexes, indiquant la participation des atomes d'azote des imines dans la coordination du cation. La vibration de valence  $\nu(\text{C}-\text{O})$  phénolique passe de 1277 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du ligand à 1222 cm<sup>-1</sup> sur le spectre des complexes. La baisse effectuée par cette fréquence montre que l'atome d'oxygène du groupe phénolique participe à la coordination du métal.

Les données IR permettent de mettre en évidence deux types de groupement nitrate.



**Figure 5.** Spectre IR du complexe [La(H<sub>7</sub>L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>).

**Tableau 2.** Principales bandes IR des complexes dérivant du ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) -2, 6-diformyl-4-chlorophénol (H<sub>7</sub>L)

Composés	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C=N)			NO <sub>3</sub>		$\nu(\text{NO}_3)\text{ion}$
	libre	coordoné		$\nu_1$	$\nu_5$	$\nu_2$	$\Delta$	
H <sub>7</sub> L	1666	-	1636					-
[Y(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	1654	1642	1580	1458	1318	1065	140	1389
[La(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1654	1642	1582	1460	1320	1030	140	1380
[Ce(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1650	1640	1580	1458	1318	1065	140	1388
[Pr(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1654	1642	1580	1460	1320	1055	140	1380
[Sm(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1652	1640	1580	1458	1318	1048	140	1389
[Gd(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1658	1644	1582	1458	1318	1048	140	1380
[Dy(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1651	1642	1580	1460	1315	1040	145	1383
[Er(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	1656	1640	1580	1456	1318	1065	138	1382

La présence des bandes d'intensité moyenne à 1458, 1318 et 1065  $\text{cm}^{-1}$  attribuables respectivement aux vibrations ( $\nu_1$ ); ( $\nu_5$ ); ( $\nu_2$ ) du groupement (NO<sub>3</sub>) montre l'existence d'un nitrate lié. De plus, l'apparition de la ( $\nu_1$ ) du nitrate vers 1458  $\text{cm}^{-1}$  sous forme d'une seule bande moyenne et la valeur de la magnitude  $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_5 = 140 \text{ cm}^{-1}$  montre que les groupes nitrate liés sont bidentates chélatants [21]. L'observation d'une bande fine d'intensité moyenne vers 1389  $\text{cm}^{-1}$  attribuable  $\nu$  (NO<sub>3</sub>) anionique montre la présence d'un nitrate ionique [21]. Ainsi l'autre ion nitrate n'est pas coordonné. La présence d'une bande large entre 3424  $\text{cm}^{-1}$  et 3100  $\text{cm}^{-1}$  attribuable  $\nu$  (OH) lié montre la présence de molécules d'eau ou du solvant dans les complexes [23].

#### 4.2. Etude conductimétrique

Les valeurs de la conductivité molaire ionique  $\Lambda$  des solutions, fraîches et quinze jours après sont consignées dans le tableau III. Les mesures conductimétriques des solutions millimolaires des complexes dans du DMF, montrent que la conductivité  $\Lambda_{\text{est}}$  comprises entre 54 et 69  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les complexes sont des électrolytes du type 1 : 1 [24]. Ces valeurs montrent que le troisième nitrate joue le rôle de contre anion mais ne participe pas à la coordination du cation. La conductivité des solutions des complexes de l'yttrium et du lanthane augmente après 15 jours. Elle passe

respectivement de 69 à 136 et de 60 à 130  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette hausse presque du simple au double est due à la substitution du nitrate coordonné par une molécule de DMF. Par contre les autres complexes présentent une certaine stabilité en solution. La hausse de la conductivité observée après 15 jours peut être considérée comme relativement faible. La liaison entre le métal et les deux oxygènes du nitrate est stable.

#### 4.3. Etude magnétique

Dans le tableau III, sont représentés la susceptibilité diamagnétique  $\chi_D$ , la susceptibilité générale  $\chi_g$  et la valeur du moment magnétique  $\mu$  ( $\mu_B$ ) des complexes et celui des ions libres. Les résultats des mesures magnétiques des complexes montrent que les complexes de lanthane et d'yttrium sont diamagnétiques ; les autres complexes sont paramagnétiques. Les moments magnétiques effectifs des différents complexes de Ce ; Pr ; Nd ; Sm ; Gd ; Dy et Er sont respectivement 2,47 ; 3,54 ; 3,52 ; 1,61 ; 8,05 ; 10,52 ; et 9,11  $\mu_B$ . Ces valeurs sont comparables à celles des ions libres [25]. Les résultats des mesures magnétiques montrent non seulement que les électrons des orbitales 4 f n'interviennent pas dans les liaisons de coordination du métal, mais les complexes obtenus sont mononucléaires.

Les résultats de l'analyse élémentaire, représentés sur le tableau III, montrent que les produits sont purs.

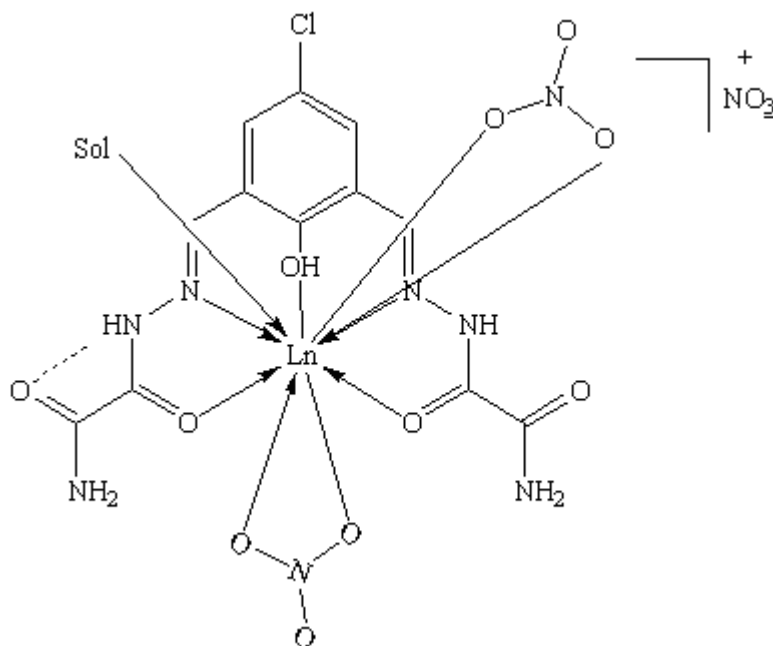
**Tableau III.** Analyse élémentaire ; mesures conductimétriques, magnétiques et points de fusion des complexes

Complexes	Trouvé (calculé)			$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (15 jours après)	$\chi_D$ ( $10^{-6}$ emu/mol)	$\chi_g$ ( $10^{-6}$ emu/mol)	$\mu$ ( $\mu\text{B}$ ) complexe	$\mu$ ( $\mu\text{B}$ ) ion libre	Pf ( $^{\circ}\text{C}$ )
	%C	%H	%N						
[Y(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	30, 82 <b>(30,31)</b>	2, 75 <b>(2,74)</b>	20, 01 <b>(20,39)</b>	69 <b>(136)</b>	-	-			> 230
[La(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	27, 64 <b>(27,39)</b>	2, 23 <b>(2, 30)</b>	19, 32 <b>(19,96)</b>	60 <b>(130)</b>	-	-			> 230
[Ce(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	27, 98 <b>(27,36)</b>	2, 26 <b>(2,30)</b>	19, 12 <b>(19,94)</b>	59 <b>(62)</b>	-230,58	7,75	2,47	2,56	> 230
[Pr(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	26, 73 <b>(27,34)</b>	2, 30 <b>(2,29)</b>	19, 95 <b>(19,93)</b>	63 <b>(66)</b>	-251,77	7,75	3,54	3,62	> 230
[Sm(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	27, 18 <b>(27,10)</b>	2, 48 <b>(2,27)</b>	19, 14 <b>(19,75)</b>	55 <b>(59)</b>	-251,77	1,87	1,61	1,83	> 230
[Gd(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	27, 65 <b>(26,92)</b>	2, 46 <b>(2,26)</b>	19, 69 <b>(19,62)</b>	54 <b>(62)</b>	-251,77	37,69	8,05	7,9	> 230
[Dy(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	28, 07 <b>(28,29)</b>	2, 40 <b>(2,56)</b>	19, 04 <b>(19,03)</b>	67 <b>(69)</b>	-251,77	63,75	10,52	10,50	> 230
[Er(H <sub>7</sub> L)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	25, 96 <b>(26,67)</b>	2, 34 <b>(2,24)</b>	19, 62 <b>(19,44)</b>	56 <b>(59)</b>	-264,77	46,445	9,11	9,50	> 230



Les données spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques montrent que les complexes synthétisés sont isostructuraux. La structure proposée en considérant les données fournies par les mesures effectuées est représentée sur la figure 6.

par une réaction de condensation entre un aldéhyde et une amine. Les spectroscopies RMN et IR confirment la condensation. L'étude structurale des complexes mononucléaires synthétisés  $[Ln(H_7L)(NO_3)_2(H_2O)_x(C_2H_6O)_y](NO_3)(C_2H_6O)_z$  révèle qu'en solution, comme à l'état solide, le ligand est



**Figure 6.** Structure proposée des complexes  $[Ln(H_7L)(NO_3)_2(H_2O)_x(C_2H_6O)_y](NO_3)(C_2H_6O)_z$

En solution, comme à l'état solide, le ligand est pentadentate. Le cation métallique est lié à l'oxygène phénolique, aux deux atomes d'azote des imines, aux deux atomes d'oxygène des deux carbonyles. Les deux groupements nitrate sont chélatant. Il existe des molécules de solvant coordonnées au métal.

Le léger déplacement du signal de l'un des protons de l'hydrazine vers les basses fréquences suggère l'établissement d'une liaison hydrogène entre le proton de l'hydrazine et l'atome de d'oxygène de l'amide.

### 5. Conclusion et perspectives

Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation du ligand bis-(2-Hydrazino-2-oxo-acétamide) 2,6-diformyl-4-chlorophénol et de ses complexes de lanthanides (III). Le complexant est préparé

pentadentate. Les deux groupes nitrates liés au lanthanide sont bidentate chélatant. Le troisième est ionique. L'établissement d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'hydrazine et le proton de l'iminol est noté pour le ligand et pour le complexe de l'yttrium.

Les mesures conductimétriques montrent que les solutions des complexes sont des électrolytes de type 1:1. Les résultats des mesures magnétiques montrent que les valeurs des moments magnétiques ne sont pas très éloignées de celles des ions libres. Ce ligand présente des sites de coordination potentiels. On pourra envisager de synthétiser et de caractériser des complexes polynucléaires hybrides de lanthanides et de métaux de transitions en faisant varier les conditions de réaction et les sels métalliques utilisés.

**6. Bibliographie**

- [1] Shulman A., Dwyer; P. F., Meuer D. P., (Ed). *Academic Press*. 1964, pp 383, New York.
- [2] Lauffer, R. B., *Chem. Rev* (1987) 87, 901.
- [3] Aime S., Botta M., Fasano M., Terreno E, *Chem. Soc. Rev* (1998) 27, 19.
- [4] D. Paket D. and Williams J. A. G, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1996), 3613.
- [5] Richardson F., *Chem. Rev* (1982) 82, 545.
- [6] Mathis G., *Clin. Chem* (Washington, D. C) (1993) 39, 1953.
- [7] Soni E., and Hemmula I., *Clin. Chem.* (1979) 25, 353.
- [8] Pfau C. J., *Handb. Exp. Pharmacol* (1982) 61, 147.
- [9] Arul V., Aruna J., and Alexander V., *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996) 1867-1873.
- [10] K. Biemann K., *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound*.
- [11] Chan S. C., Koh L. L., Leung P. H., J. D. Ran Ford J. D. and Sim K. Y., *Inorg. Chim. Acta* (1995) 236.
- [12] Singh B., Sahai P. and Singh P. K., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem* (1998) 28 (5).
- [13] P. Guerriero, S. tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* 139 (1995) 17.
- [14] P. Guerriero, P. A. Vigato, D. E. Fenton, P. C. Hellier, *Acta Chem. Scand.* 46 (1992).
- [15] T. M. Sorrel, *Tetrahedron* 45 (1989) 3.
- [16] 277. A. E. koziol, R. C. Palenik, G. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989).
- [17] C. J. O'Connor, R. J. Romanonch, D. M. Robertson, E. E. Eduok, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* 22 (1983).
- [18] Gaye M. L., Sall A. S., Sarr O., Russo U., Vidali M., *Polyhedron* (1995) 4, 655.
- [19] Yunyin N., Perkun C., Hong Yun Z., Qin gan W., Feng L., *Synth. React. Inorg.* (1998) 28 (4) 637-647.
- [20] Grzybowski J. J., Merrell P., Urbach F. L., *Inorg. Chem.* 17(1978)3078
- [21] Bastida R., De Blas A., Castro P., Fenton D. E., Macias A., R. Rial R., A. Rodriguez A. and Rodriguez-Blas T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996).
- [22] V. Arul, J. Aruna, and V. Alexander, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996).
- [23] Sabatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.