



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Organique

Par :

**Mr MERED Yacine**

Sur le thème

---

## **PRÉPARATION ET ÉTUDE DES « CHEMOSENSORS » DÉRIVÉS DES HYDRAZONES**

---

Soutenu publiquement le **20 juin 2022** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Bensaid Okkacha	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme Hamzi Imene	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme Kibou Zahira	MCA	U-Ain Temouchent	Examinatrice 1
Mr Hassaine Ridha	MRA	CRAPC	Examineur 2

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

## Dédicaces

Je dédie cette première page à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je dédie ce modeste travail : à mes très chers parents pour leurs encouragements et leur soutien.

Je le dédie également à mes très chers frères et sœurs, ma belle-sœur, et mes neveux source de joie et de bonheur.

Ce mémoire est également dédié à mes amis et camarades de promotion avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

## Remercîments

Ce Travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à Monsieur le Directeur du laboratoire le Professeur CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine, pour m'avoir accepté dans le Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique et de bien vouloir accepter de lire et de juger ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le Professeur ZIANI-CHERIF Chewki, pour m'avoir accueilli au master de Chimie Organique, je le remercie pour ses conseils et sa gentillesse, et pour son dynamisme pour la recherche scientifique, qui était pour moi une source de motivation.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à mon encadrante, Madame HAMZI Imane, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, Je la remercie pour ses conseils et ses commentaires qui ont enrichi mon travail expérimental et ma rédaction.

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le Professeur MOSTEFA-KARA Bachir, je le remercie infiniment pour sa patience, pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa bienveillance, sa gentillesse et sa bonne humeur et surtout sa disponibilité. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je voudrais également remercier monsieur BENSEID Okkacha, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'associe à ces remerciements madame KIBOU Zahira, et Monsieur HASSAINE Ridha pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner mon travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Sofiane de l'annexe, Mademoiselle MOKRI Fatima pour les analyses IR et leur patience tout au long de la réalisation de ce mémoire.

**J'exprime ma profonde reconnaissance à tous mes enseignants.**

J'adresse finalement mes remerciements les plus sincères à tous les membres de laboratoire LCSCO, les doctorants avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

# Sommaire

liste des abréviations

Introduction générale ..... 1

## Chapitre I : Etude bibliographique

1.La chimie supramoléculaire .....	4
2.Chimio-capteurs (Chemosensors) .....	5
3.Types de Cibles .....	6
4.Types de capteurs .....	6
4.1.Capteurs de cations .....	6
4.2.Capteurs d'anions .....	7
4.3.Capteurs de petites molécules .....	8
5.Exemples de « Chemosensors » dérivés des hydrazones .....	9
6.Préparation et réactivité des hydrazones .....	10
6.1.Méthodes de préparation des hydrazones .....	10
6.1.1.Synthèse classique (chauffage classique) .....	11
6.1.2.Synthèse sans solvant .....	11
6.1.3.Synthèse sous micro-ondes .....	11
6.1.4.Synthèse de Japp-Klingemann .....	11
7.Utilisations des hydrazones .....	12
7.1.Activités thérapeutiques des hydrazones .....	12
7.2.Activités biologiques des complexes d'hydrazone.....	12
7.3.Complexation .....	13
7.3.1.Modes de coordination des hydrazones .....	13

## CHAPITRE II : Résultats et Discussions

1.Benzile-bishydrazones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturés.....	15
2.Benzile-bishydrazones d'aldéhydes aromatiques.....	15
2.1.Synthèse .....	15
2.2.Caractérisation .....	18
3.Etude des dérivés du benziledihydrazone « capteur fluorescent » pour la détection des cations .....	20
3.1.Benzile-bishydrazones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées .....	20
3.1.1.Détection des cations.....	21
3.1.2.Etude de compétition de divers cations avec le zinc .....	23
3.1.3.Temps de réponse et stabilité des complexes « IAH-Zn ».....	24
3.2.Benzile-bishydrazones des aldéhydes aromatiques .....	26
3.2.1.Détection des cations.....	26
3.2.2.Etude de compétition des divers cations avec le zinc .....	27
3.2.3.Temps de réponse et stabilité des complexes « MY-Zn » .....	29

4.Conclusion .....	30
--------------------	----

## **CHAPITRE III : Partie Expérimentale**

1.Matériels et méthodes .....	32
1.1.Réactifs et Solvants .....	32
1.2.Matériel utilisé .....	32
1.3.Analyses .....	33
2.Protocoles expérimentaux .....	33
2.1.Synthèse et caractérisation .....	33
2.1.1.Synthèse de benzile bis-hydrazone (1,2dihydrano-1,2- diphenylethane) .....	33
2.1.2.Synthèse des benzile-bishydrzones dérivés des aldéhydes aromatiques .....	35
2.2.Structures des molécules Benzile-bishydrzones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées .....	39
3.Mesures spectrofluorométriques .....	40
3.1.Principe des mesures spectrofluorométriques .....	40
3.2.Solvant .....	40
3.3.Ligands .....	40
3.4.Sels .....	40
Conclusion et perspectives .....	42
Références bibliographiques	
Annexes	

## Abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
Arom, Ar	Aromatique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
Cm	Centimètre
d	Doublet
dd	Doublet dé doublet
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EtOH	Ethanol
fur	Furane
g	Gramme
h	Heure
Hz	Hertz
IAH	Molécules Benzile-bishydrazones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturés, $\beta$ -insaturés
IR	Infrarouge
J	Constante de couplage
MHz	Mégahertz
ml	Millilitre
MY	Benzile-bishydrazones des aldéhydes aromatiques
ppm	Partie Par Million
Py	Pyridine
q	Quadruplet
qua	Quatenaire
Rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ter	tertiaire
thio	Thiophène
°C	Degré Celsius
%	Pourcentage

# *Introduction générale*

## Introduction générale

La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés.

La chimie des composés azotés est depuis longtemps la source privilégiée de nombreux sujets d'étude. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou d'intérêt pharmacologique et de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder aux composés azotés, ainsi les hydrazones et leurs dérivés présentent une classe de composés polyvalents en chimie organique en raison de leur facilité de synthèse, leur stabilité et leur diversité structurale <sup>[1]</sup>.

Les hydrazones jouent un rôle important dans la chimie, ils sont largement utilisés comme des réactifs analytiques car ils réagissent avec des ions métalliques et forment facilement des complexes stables en particulier avec les ions des métaux de transition. Le développement de la chimie bio-inorganique a augmenté l'intérêt pour ces complexes d'hydrazones.

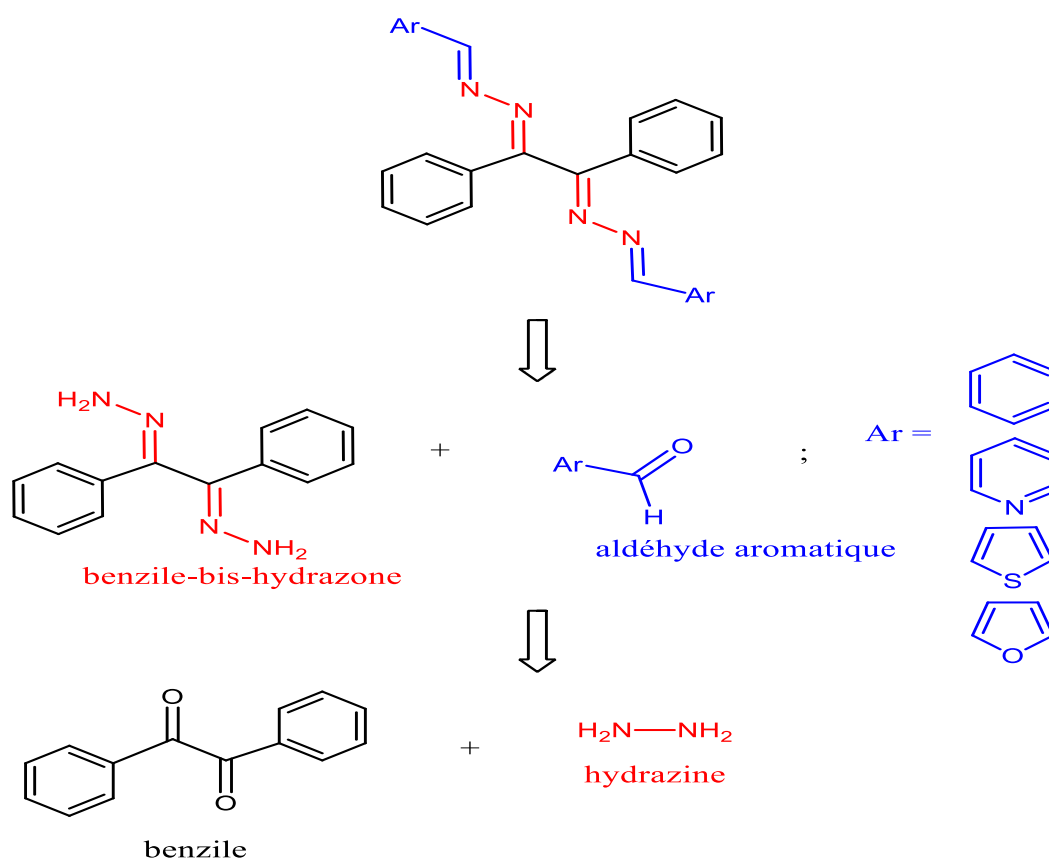
La diversité de ce type de ligands a permis la conception de dérivés mono-di- et polynucléaires caractérisés par des propriétés intéressantes qui trouvent leurs applications dans divers domaines de la chimie, de la physique des matériaux, de la biologie et autres <sup>[2]</sup>.

Un **chemosensor** ou capteur chimique fluorescent, est un composé d'origine abiotique qui se complexe à un analyte (cation, anion ou une petite molécule) et qui génère un signal de fluorescence, permettant ainsi la détection de ce dernier. Les avantages de cette méthode de détection sont: la haute sensibilité, la haute sélectivité, le coût réduit et la simplicité d'utilisation <sup>[3]</sup>.

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser : une série de ligands dérivés des bis-hydrazones, obtenus partir de benzile et d'aldéhydes aromatiques elles faire réagir avec quelques ions cations tels que : Zn(II), Co(II), Ni(II), ...etc, pour ensuite effectuer un test de fluorescence et déterminer les effets « turn-on » et « turn-off » apportés par ces métaux.



Ci-dessous le schéma rétro synthétique de la molécule de bis-hydrazone préparée :



### Schéma 1. Rétro synthèse de l'obtention des bis-hydrazones des aldéhydes aromatiques

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à un rappel bibliographique sur la chimie supramoléculaire, les capteurs chimiques, la synthèse de dérivés d'Hydrazone et leurs utilisations dans le domaine de la biologie, de la chimie de coordination et l'intérêt accordé à ce type de ligands.
- **La deuxième partie** est une présentation puis une discussion de nos résultats à savoir les calculs effectués, et les graphes et diagrammes convertis à partir des spectres de fluorescence.
- **Le troisième chapitre** décrit les techniques et protocoles expérimentaux (modes opératoires et appareillages) utilisés pour réaliser ce travail. Enfin **une conclusion générale** résume nos travaux.

***Chapitre I :***

***Etude bibliographique***

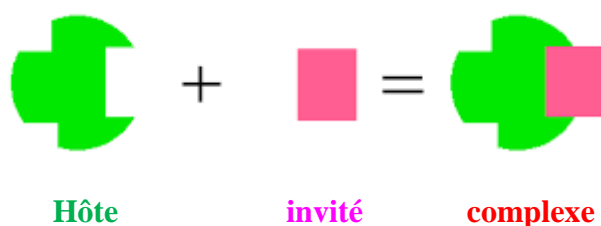
# 1 La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire est une discipline relativement récente de la chimie. Les recherches pionnières, menées à la fin des années 1960, ont été récompensées par un prix Nobel en 1987 <sup>[4]</sup>. Le prix Nobel a été partagé par Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram et Charles J. Pedersen. Tous trois ont développé, dans les années 1960 et 1970, simultanément différents types de molécules hôtes macrocycliques.

Dans son discours d'acceptation du prix Nobel, Lehn a défini la chimie supramoléculaire comme la "chimie des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire" ; en d'autres termes, il s'agit de la chimie des forces intermoléculaires <sup>[5]</sup>.

La chimie supramoléculaire comporte deux branches principales: l'**auto-assemblage** et la chimie **hôte-invité** (**figure 1**).

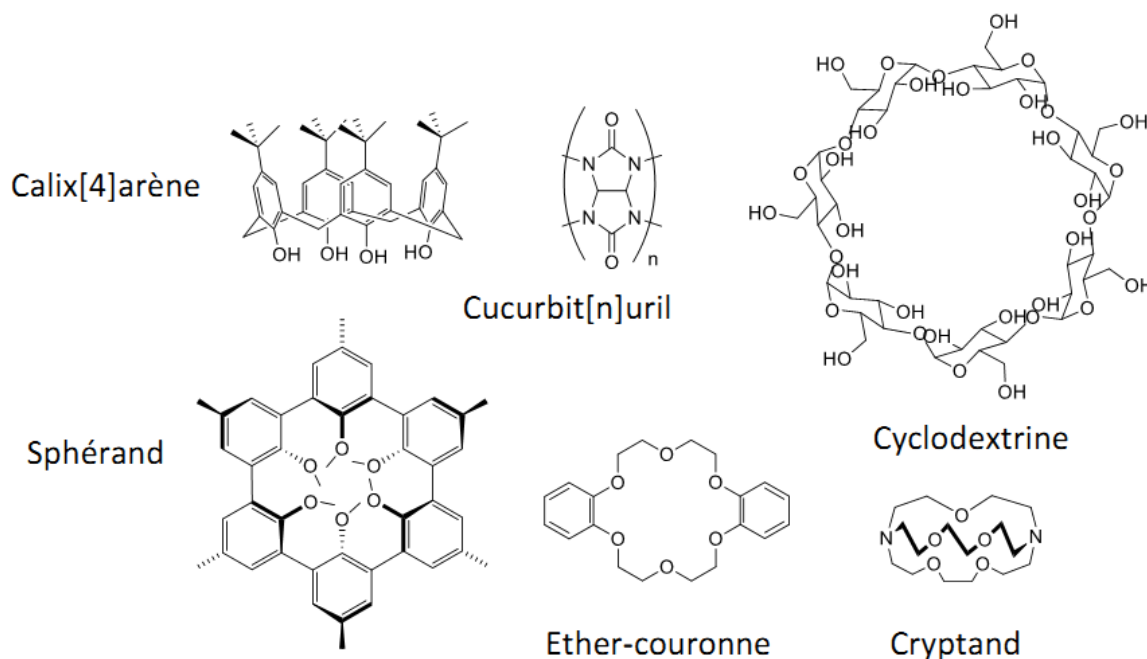
La branche la plus traditionnelle de la chimie supramoléculaire est basée sur l'étude des forces intermoléculaires, telles que les forces électrostatiques, la liaison hydrogène, les interactions dipolaires, les interactions  $\pi$ - $\pi$  et les forces de van der Waals, qui se produisent entre les molécules hôtes et les ions ou molécules invités <sup>[5,6]</sup>. L'auto-assemblage est l'étude des agrégats complexes ou spontanément assemblés, qui résultent de ces interactions intermoléculaires entre les molécules et/ou les ions. La branche hôte-invité de la chimie supramoléculaire a été développée initialement, par les lauréats du prix Nobel 1987 : Lehn, Cram et Pedersen <sup>[4]</sup>. Le thème principal des recherches de chacun des lauréats était l'utilisation d'hôtes macrocycliques pour fixer des invités cationiques.



**Figure 1. Principe hôte-invité pour former un complexe**

Nombre de leurs conceptions initiales de molécules hôtes macrocycliques s'inspirent d'hôtes biologiques. Pedersen a principalement travaillé sur les éthers couronnes, Lehn sur les cryptands et Cram sur les spherands (**figure 2**) <sup>[4,7]</sup>. Chacune de ces molécules macrocycliques représente la portée initiale de la chimie supramoléculaire à ses débuts.

À l'heure actuelle, il s'agit d'un domaine complexe qui ne se limite pas à la chimie de l'hôte et de l'invité. La branche de l'auto-assemblage comprend maintenant des systèmes complexes avec de nombreuses hiérarchies de structure, comme les polymères auto-assemblés. Parmi les autres exemples de systèmes complexes auto-assemblés, citons les machines moléculaires, les nœuds moléculaires et les structures auto-assemblées sensibles aux stimuli. Le domaine de la chimie supramoléculaire s'est étendu bien au-delà de sa portée historique et a touché presque tous les autres domaines de la chimie.



**Figure 2. Exemples de grandes familles de récepteurs**

## 2 Chimio-capteurs (Chemosensors)

L'un des principaux objectifs de la branche "hôte-invité" de la chimie supramoléculaire est la conception de capteurs chimiques ou de sondes moléculaires pour des cibles spécifiques.

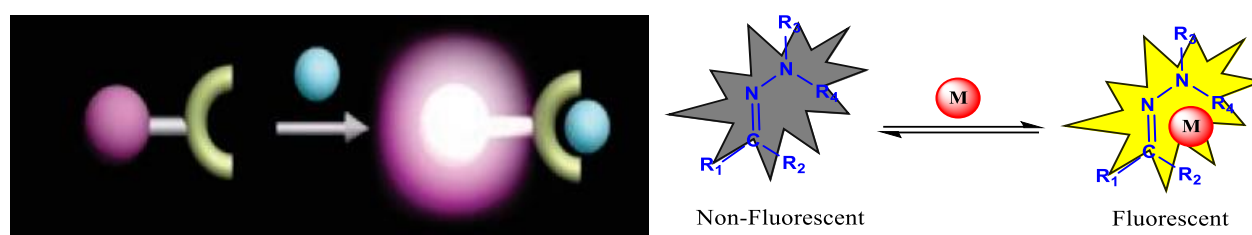
Les chimiosenseurs (chemosensors) sont essentiellement des molécules hôtes qui peuvent produire un signal lorsqu'un invité est lié à l'hôte (**figure 3**). À l'origine, il s'agissait d'hôtes macrocycliques ciblant des invités cationiques ; cependant, les chimio-capteurs se sont étendus pour inclure des anions et des petites molécules invitées

Un chimio-capteur, est capable de se lier à la cible et de la détecter. Ce sont les forces intermoléculaires relativement faibles qui permettent une interaction réversible entre l'hôte et

l'invité, ce qui peut permettre au chimiosenseur d'être réutilisé plusieurs fois, par opposition aux méthodes de détection instrumentales complexes.

Les chimiocapteurs peuvent être des détecteurs très efficaces, économiques et fiables de diverses cibles telles que les médicaments, les ions et les molécules biologiques.

L'objectif principal de notre travail est l'utilisation de la chimie des hôtes-invités et la conception de chimiocapteurs-fluorescents pour cibler des ions spécifiques ( $Zn^{2+}$ ).



**Figure 3. Principe et exemple de chimiocapteurs fluorescents**

### 3 Types de Cibles

Les ions ( $Zn^{2+}$ ) et les petites molécules (le pyrophosphate), sont des hôtes communs en chimie supramoléculaire et ont un effet significatif sur la sélection et la conception d'un chimiocapteur [9,10]. Par exemple, les cations de métaux alcalins sont des cibles relativement simples du fait qu'ils possèdent tous, des formes sphériques [4]. Les anions peuvent avoir des formes sphériques ainsi que de nombreuses autres géométries, comme le plan trigonal et le tétraèdre, et sont donc, plus difficiles à détecter avec des capteurs moléculaires. Les petites molécules sont encore plus de difficultés à détecter, à cause des différents groupes fonctionnels qui peuvent modifier la géométrie et l'électronique de la molécule, ce qui affectera la liaison dans un hôte. L'invité particulier choisi est un facteur important dans la considération de la conception de l'hôte.

### 4 Types de capteurs

#### 4.1 Capteurs de cations

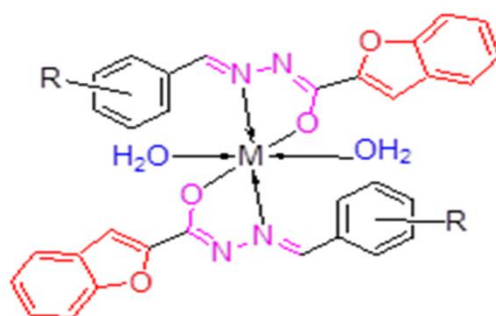
Comme mentionné précédemment, Il est impératif qu'un chimio-détecteur possède les propriétés suivantes :

- ✓ Sélectivité
- ✓ Complémentarité
- ✓ Sensibilité.

La sélectivité et la complémentarité sont liées à la structure du ligand.

Certains motifs peuvent favoriser la sélectivité du capteur pour une cible spécifique. Cette sélectivité peut être régie par la taille de la cible, la pré organisation de l'hôte ou un groupe fonctionnel spécifique sur le chimiosenseur <sup>[11]</sup>. La complémentarité fait référence aux sites de liaison complémentaires spatiaux et électroniques mutuels sur l'invité et l'hôte. Enfin, la sensibilité est généralement liée à l'unité de signalisation et à sa capacité à réagir à la présence de l'analyte.

Les probes cationiques impliquent généralement des hétéroatomes qui peuvent se coordonner au cation, comme l'**acylhydrazone** suivante (**figure 4**).



**Figure 4. Exemple d'acylhydrazone capteur de cations**

## 4.2 Capteurs d'anions

L'un des inconvénients de la détection des anions est la diversité des géométries des anions <sup>[12]</sup>. Par exemple, le **carbonate** et le **nitrate** ont une géométrie trigonal planaire, alors que le **sulfate** et le **phosphate** sont tétraédriques, et le **cyanure** et le **thiocyanate** sont linéaires. Ces exemples représentent les anions les plus courants, mais les géométries peuvent être encore plus complexes. Ainsi, les **carboxylates** et les **dicarboxylates** peuvent compliquer la détection en raison de leurs structures complexes. Toutes ces géométries doivent être prises en compte lors de la conception d'un détecteur anionique. La structure du chemosensor doit être complémentaire de la géométrie de l'anion cible pour permettre la meilleure sélectivité.

La liaison hydrogène est l'une des principales forces intermoléculaires impliquées dans la liaison des anions (**Figure 5**). Les anions contiennent principalement des hétéroatomes (O, N et S) donneurs et accepteurs de liaison hydrogène. Ces forces intermoléculaires sont plus faibles que les liaisons covalentes datives associées à la liaison des cations. Même avec tous

les inconvénients associés à la détection des anions (géométries multiples et parfois complexes, concurrence des solvants, plage de pH étroite, interactions relativement faibles), les capteurs d'anions restent un sujet d'un grand intérêt.

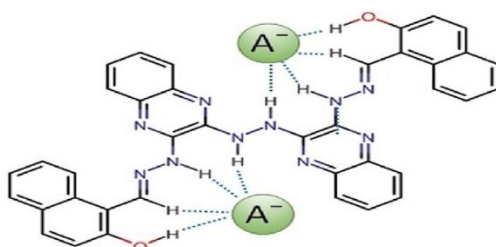


Figure 5. Exemple d'hydrazone capteur d'anions

### 4.3 Capteurs de petites molécules

Les chimio-capteurs conçus pour cibler les petites molécules présentent un défi en raison de leur géométrie complexe [4]. Cela peut nécessiter la conception et la synthèse de sondes moléculaires complexes. La liaison sélective de la petite molécule nécessite généralement l'utilisation de plusieurs types de forces intermoléculaires et un degré élevé de préorganisation de l'hôte. Cela est souvent nécessaire car de nombreuses petites molécules organiques sont généralement neutres et ne se lient pas aussi bien que les cations ou les anions, qui bénéficient de forces électrostatiques relativement fortes.

De nombreux capteurs de petites molécules présentent une cavité intrinsèque en forme de bol et sont connus sous le nom générique de **cavitands**. Il existe plusieurs classes de cavitands ; parmi les classes les plus courantes figurent les calixarènes (**figure6**).

Un exemple de calix d'hydrazone utilisé pour la liaison de molécules est illustré sur la **figure 6**. [13]

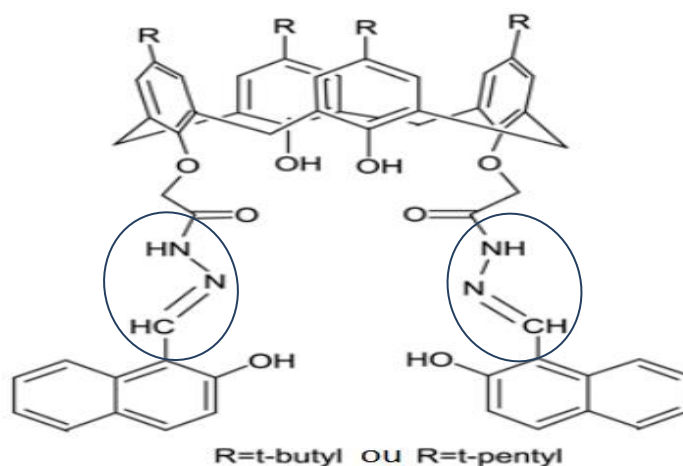
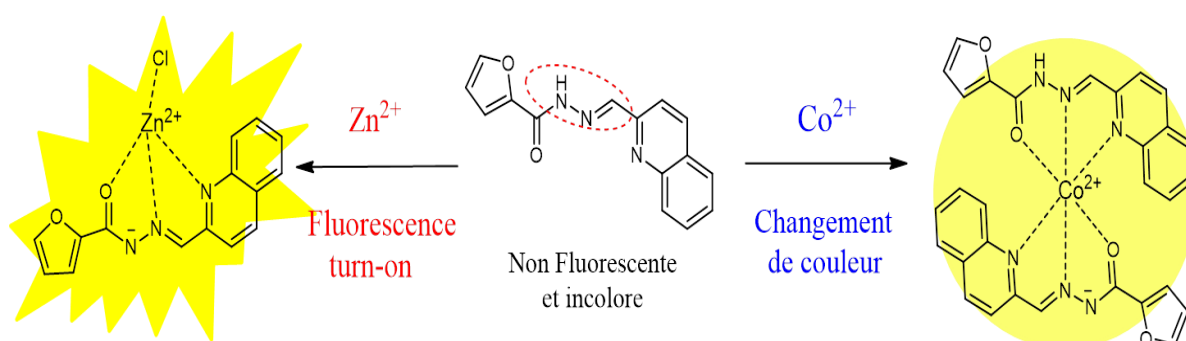


Figure 6. Calixarène à base d'hydrazone capteur de petites molécules

## 5 Exemples de « Chemosensors » dérivés des hydrazones

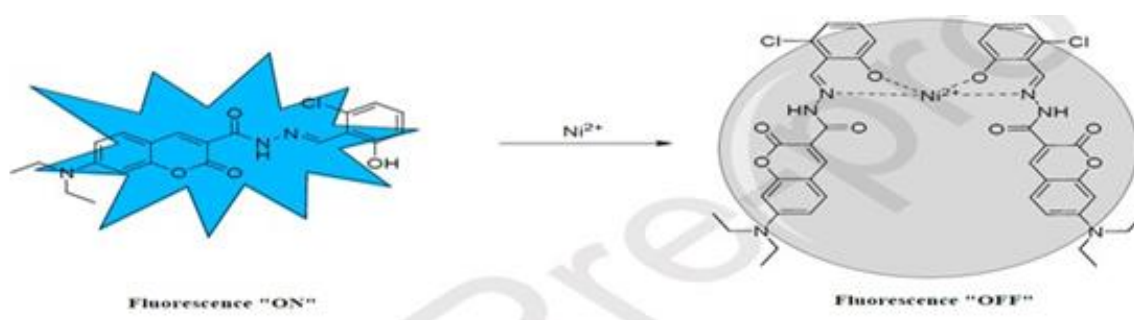
Récemment, les hydrazones ont été largement utilisés dans la conception de chimiocapteurs fluorescents et colorimétriques pour la détection des cations métalliques et des anions en raison de leur aptitude à établir des interactions avec ces ions.

Par exemple, *Kim et collaborateurs*, ont réussi à synthétiser un chemosensor colorimétrique et fluorescent de type **Acyldiazone**, à base de quinoléine et de furane. Ce chemosensor a montré une sensibilité vis-à-vis du Zinc. Ils ont remarqué une augmentation de l'intensité de fluorescence après la complexation avec le Zinc. Ils ont aussi démontré que ce chemosensor peut détecter les ions  $\text{Co}^{2+}$  par un changement colorimétrique visible (de l'incolore - au jaune pâle en solution aqueuse) (**Schéma 2**).<sup>[14]</sup>



**Schéma 2. Chemosensor de type acyldiazone fluorescent avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et colorimétrique avec les ions  $\text{Co}^{2+}$**

*Wen Lu* et collaborateurs, ont synthétisé un chemosensor sélectif de type hydrazone dérivé de coumarine pour la détection des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Ce chimio-capturateur a présenté une réponse de fluorescence « **turn-off** » ; la fluorescence de ce composé a été éteinte en présence de  $\text{Ni}^{2+}$  (**Schéma 3**).<sup>[15]</sup>



**Schéma 3. Chemosensor de type hydrazone pour la détection des ion  $\text{Ni}^{2+}$**



Long Fan et collaborateurs ont préparés un chemosensor fluorescent et colorimétrique qui a montré une grande sélectivité et sensibilité envers les ions  $Al^{3+}$ . Cette sensibilité a été traduite par un visible changement colorimétrique de l'incolore au jaune-vert et une réponse de type « Turn-on » (schéma 4) [16]

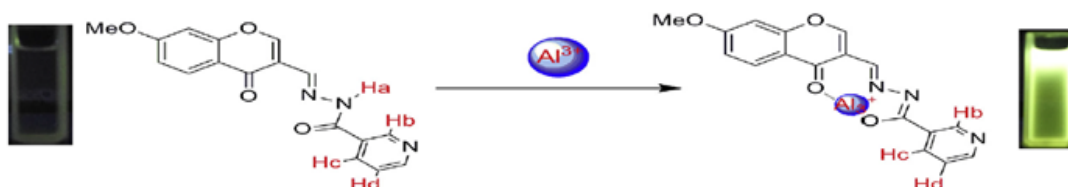


Schéma 4. Chemosensor de type acylhydrazone fluorescent et colorimétrique avec les ions  $Al^{3+}$

## 6 Préparation et réactivité des hydrazones

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au chemosensors dérivés des hydrazones. Cette famille chimique a été largement étudiée en chimie supramoléculaire, à cause de ses propriétés structurales particulières.

D'un point de vu structural, l'hydrazone se compose de trois sites réactifs : deux azotes à caractère nucléophile, et un carbone qui peut être à la fois nucléophile et électrophile (effet push and pull). (Schéma 5)

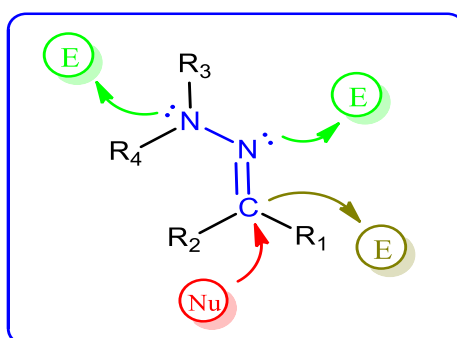


Schéma 5. Structure générale et sites réactifs des hydrazones

### 6.1 Méthodes de préparation des hydrazones

Les hydrazones constituent une classe importante de composés ayant un large spectre d'utilisation dans la synthèse organique. Ce fragment a attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche qui ont développés de multiples méthodes de synthèse :

### 6.1.1 Synthèse classique (chauffage classique)

Dans ce cas, la préparation de l'hydrazone se fait sous chauffage à reflux dans l'éthanol, à pH légèrement acide (schéma 6). [17]

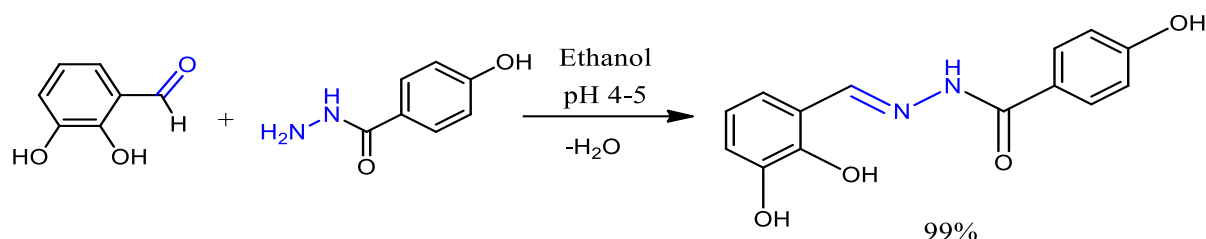


Schéma 6. Exemple de synthèse d'hydrazone avec chauffage classique

### 6.1.2 Synthèse sans solvant

Une autre synthèse de l'hydrazone est décrite sans solvant, par simple broyage, à température ambiante (schéma 7) [18].

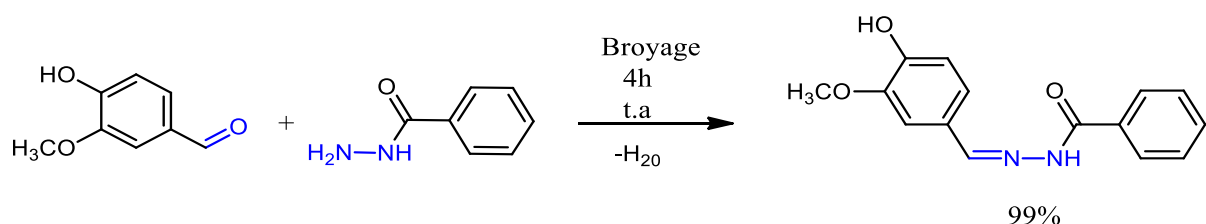


Schéma 7. Exemple de synthèse d'hydrazone sans solvant

### 6.1.3 Synthèse sous micro-ondes

Krishnakumar et ses collaborateurs, ont activé la réaction aux micro-ondes, ils ont utilisé un catalyseur TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (schéma 8). [19]

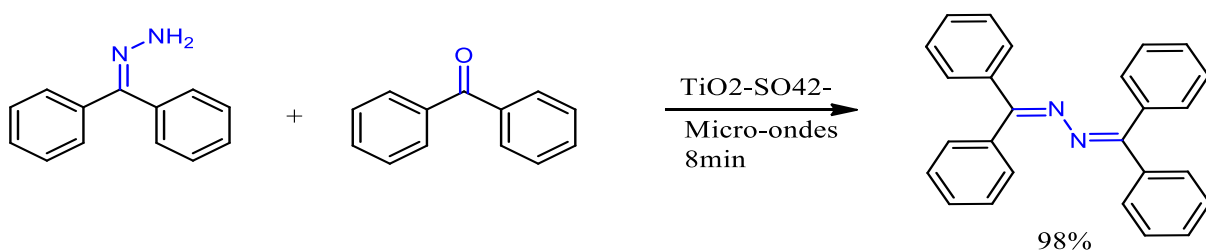


Schéma 8. Exemple de synthèse d'hydrazone sous micro-ondes

### 6.1.4 Synthèse de Japp-Klingemann

La méthode de japp-klingemann consiste à utiliser un diazonium à la place d'une hydrazine comme produit de départ (schéma 9). [21]

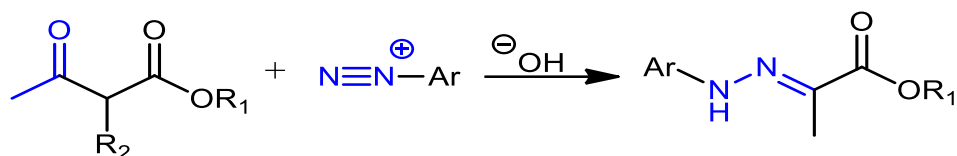


Schéma 9. Synthèse d'hydrazone avec la méthode de Japp-Klingemann

## 7 Utilisations des hydrazones

### 7.1 Activités thérapeutiques des hydrazones

On rencontre des hydrazones dans de nombreux produits pharmaceutiques commerciaux : (figure 6). [22,23]

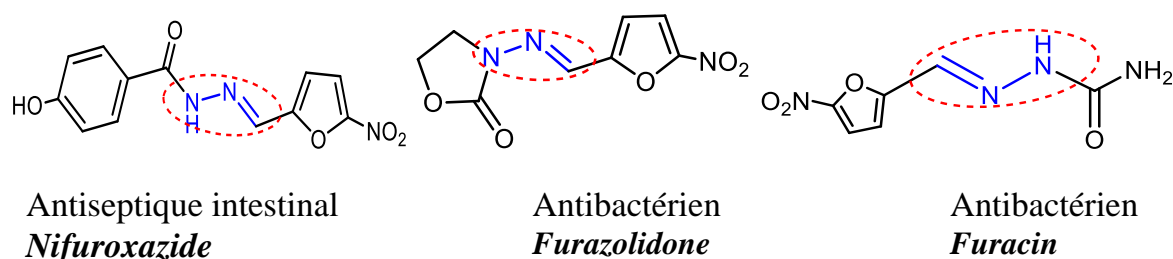


Figure 6. Exemples d'hydrazones possédant des activités thérapeutiques

### 7.2 Activités biologiques des complexes d'hydrazone

Les complexes d'hydrazone peuvent aussi avoir différentes activités biologiques : antimicrobien, antifongique ou encore anticancéreux (figure 7). [24,25]

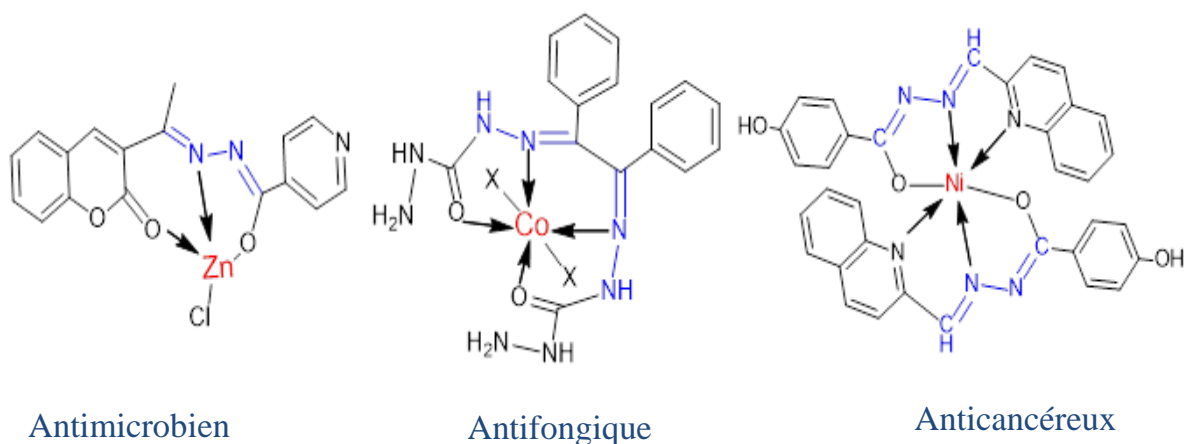


Figure 7. Exemples de complexes d'hydrazones possédant des activités biologiques

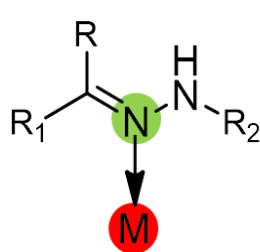
## 7.3 Complexation

### 7.3.1 Modes de coordination des hydrazones

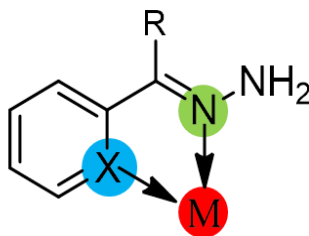
Les hydrazones jouent un rôle important dans la chimie de coordination par leur pouvoir complexant, car elles forment facilement des complexes métalliques stables.

Trois types de modes de coordination peuvent envisagés :

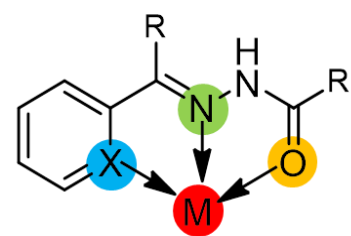
- complexe monodente ou seul l'azote avec son doublet libre se lie au métal
- complexe bidenté ou l'azote et l'hétéro atome se lient au métal
- complexe tridenté ou l'azote, l'hétéroatome et l'oxygène se lient au métal (exemple de l'acylhydrazone) (figure 8). [26]



Complexe monodenté



Complexe bidenté



Complexe tridenté

**Figure 8. Illustration des modes de coordination des hydrazones**

Les chimiocepteurs sont omniprésents dans le monde supramoléculaire; ils représentent la définition traditionnelle de la chimie supramoléculaire, qui implique une hôte et un invité. Il existe une multitude de capteurs conçus pour cibler les cations, les anions, les molécules neutres et les molécules chargées. La géométrie de l'hôte et les forces intermoléculaires jouent un rôle important dans la conception et le développement des chimiocepteurs.

Ce travail présente une étude structurale des chimiocepteurs dérivés des hydrazones conçus et synthétisés pour un large éventail de cibles.

Contrairement aux anciennes méthodes de détection de métaux (temps long, instrumentation sophistiquée), ces méthodes sont plus rapides et plus efficaces.

***Chapitre II :***

***Résultats et Discussions***

La propriété complexante des hydrazones a retenue notre attention, et nous a conduits à réaliser ce travail. Notre démarche était de réaliser dans un premier temps, la synthèse de dérivés d'hydrazones, à partir de différents aldéhydes aromatiques pour ensuite tester leur pouvoir complexant et envisager la possibilité d'utilisation comme chimiocapteur fluorescent.

Par manque de temps et de moyens (pénurie de solvants), nous avons limité notre travail à l'étude du pouvoir complexant de molécules préalablement préparées.

## 1 Benzile-bishydrazones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturés

La synthèse des dérivés benzile-bis-hydrazones diversement substitués (IAH) a été réalisée par Dr. Hamzi dans des travaux antérieurs. Elle se fait par addition du benzile-di-hydrazone sur des aldéhydes  $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturés substitués, préparés selon la réaction de Vilsmeier-Haack. Les réactions sont représentées sur le schéma réactionnel suivant:

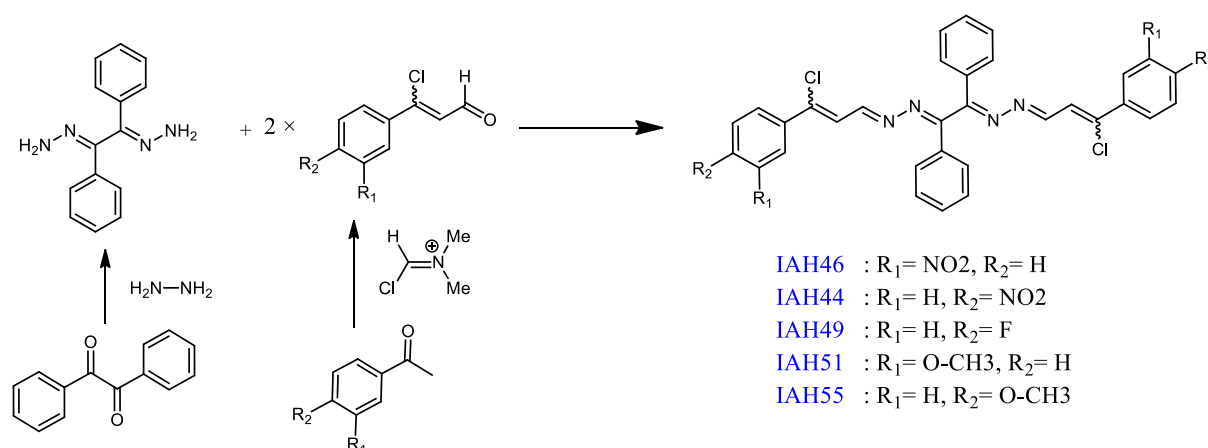


Schéma 10. Réactions de préparation des benzile-bis-hydrazones IAH

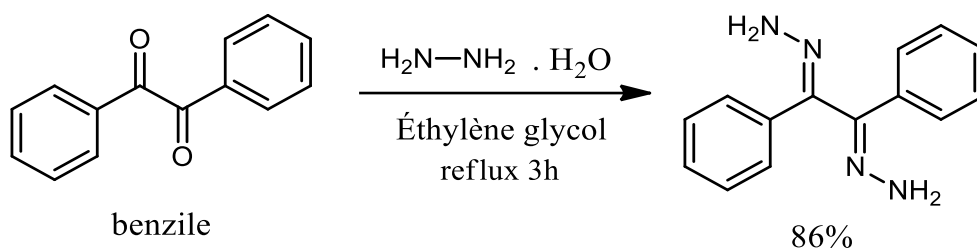
## 2 Benzile-bishydrazones d'aldéhydes aromatiques

### 2.1 Synthèse

Une série de benzile-bishydrazones (MY02-05) a été préparée par réaction de condensation d'aldéhydes aromatique et de bis-hydrazone dérivée du benzile, selon le chemin réactionnel, en 2 étapes ci-dessous (schéma 12).

#### 1ère étape :

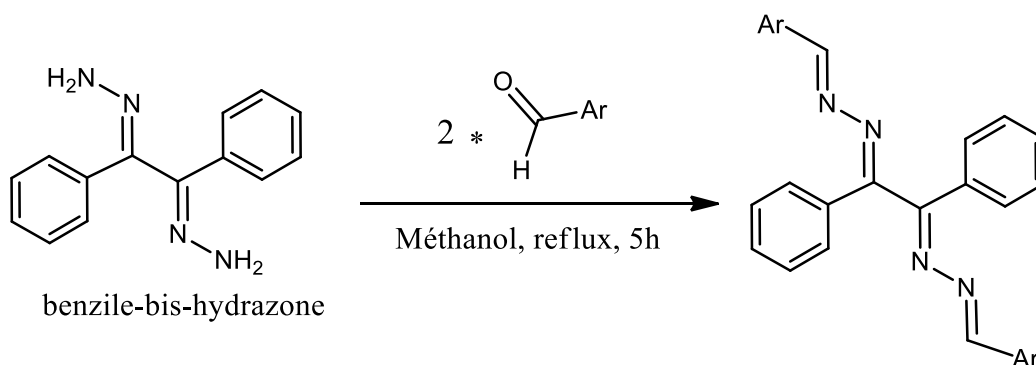
Dans l'éthylène glycol et en présence d'excès d'hydrazine, La réaction entre le benzile et un excès d'hydrazine, donne, après 03h de reflux de l'éthylène glycol, du benzile di-hydrazone avec un rendement de 86% (schéma 11).



**Schéma 11. Réaction de préparation du benzile di-hydrazone**

**2ème étape:**

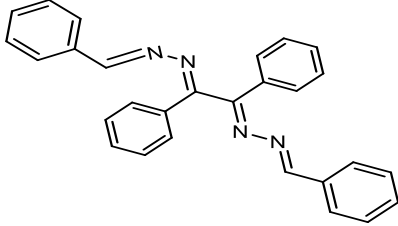
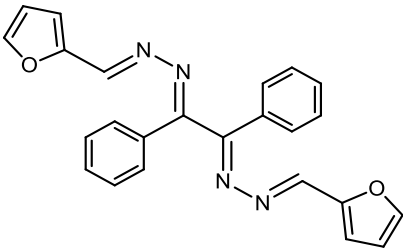
La réaction du benzile di-hydrazone avec différents aldéhydes aromatiques conduit après 05h de reflux du méthanol, à la formation des benzile-bis-hydrazones (MY02-MY05) avec des rendements variant entre 30 et 90%. (**Schéma 12**).



**Schéma 12. Réaction de préparation des benzile-bis-hydrazones MY**

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 1** suivant :

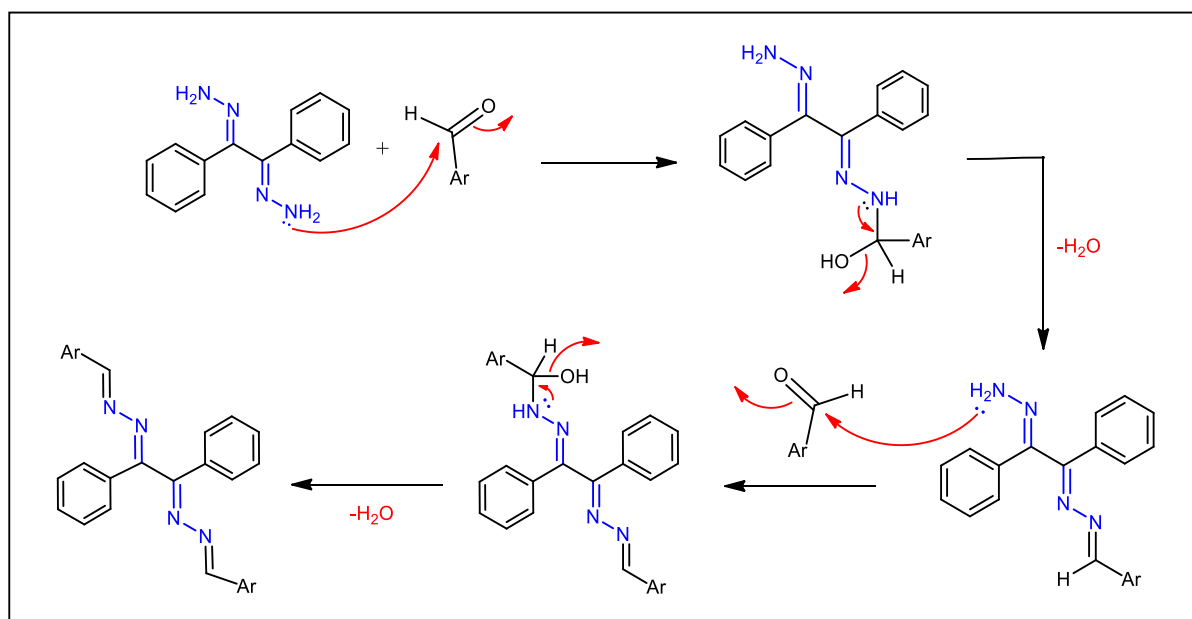
	MY02	MY03
<b>Structure</b>		
<b>Formule brute</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6$
<b>Rendement (%)</b>	39,3	91,9
<b>Température de fusion (°C)</b>	110	165

<b>Structure</b>	 <p style="text-align: center;"><b>MY04</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>MY05</b></p>
<b>Formule brute</b>	$C_{28}H_{22}N_4$	$C_{24}H_{18}N_4O_2$
<b>Rendement (%)</b>	56,1%	29,2
<b>Température de fusion (°C)</b>	122°C	156

**Tableau 1. Résultats des réactions réalisées**

➤ Les rendements des produits MY02 et MY05 n'ont pas été optimisés.

**Mécanisme :**



**Schéma13. Mécanisme de la réaction d'obtention des benzile-bis-hydrazone MY**

Le mécanisme réactionnel est un mécanisme classique d'une réaction de formation d'hydrazone ; il passe par les deux étapes suivantes :

1. l'azote du  $NH_2$  libre effectue une attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle pour former un hémiaminal intermédiaire.
2. l'hémiaminal se déshydrate spontanément pour donner le benzile-bishydrazone attendu.



## 2.2 Caractérisation

La caractérisation des ligands a été faite par IR et RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ). Les spectres sont en accord avec les structures proposées.

### IR

Les structures proposées des benzile-bishydrazones (MY02-05) concordent avec leurs spectres infra-rouges. Les principales bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

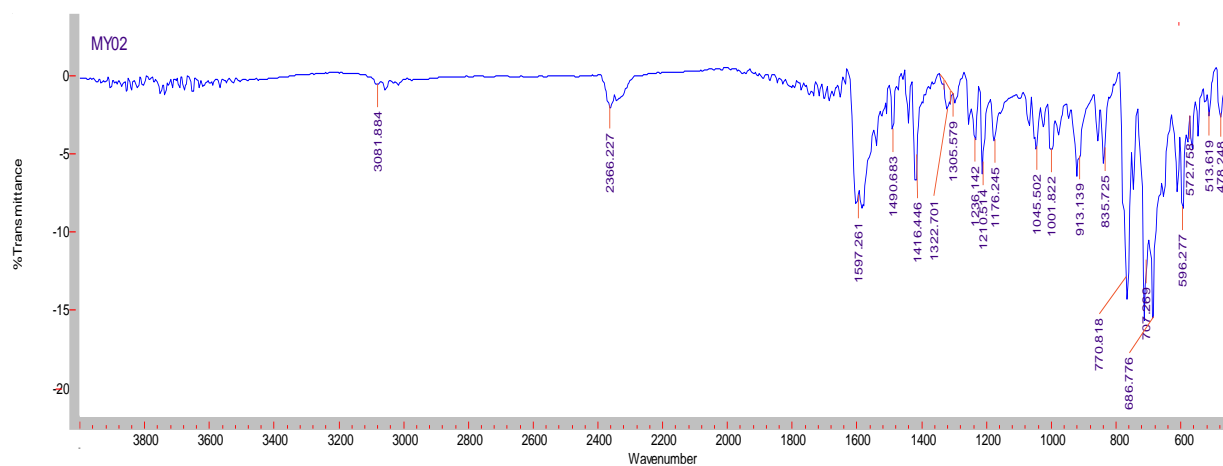
**Tableau 2 :** Données IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) des benzile-bishydrazones (MY02-05)

Composé	$\nu$ (=C-H) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C=N) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C=C)arom $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (arom 5H adjacents) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (arom 3H adjacents) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C-N) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C-O) $\text{cm}^{-1}$
MY02	3081	1600	1416- 1490	707- 770	835	-	-
MY03	3080	1700	1470- 1534	668- 748	795	1123	-
MY04	3065	1610	1488- 1535	695- 739	-	-	-
MY05	3100	1627	1469- 1589	690- 773	807	-	1147

**Tableau 2. Résultats de la caractérisation par IR**

On note sur tous les spectres IR des composés MY, qu'il y a la présence des bandes d'élongations : (=C-H) vers  $3080 \text{ cm}^{-1}$  et (C=N) vers  $1650 \text{ cm}^{-1}$

A titre d'exemple le spectre IR du composé MY02 :

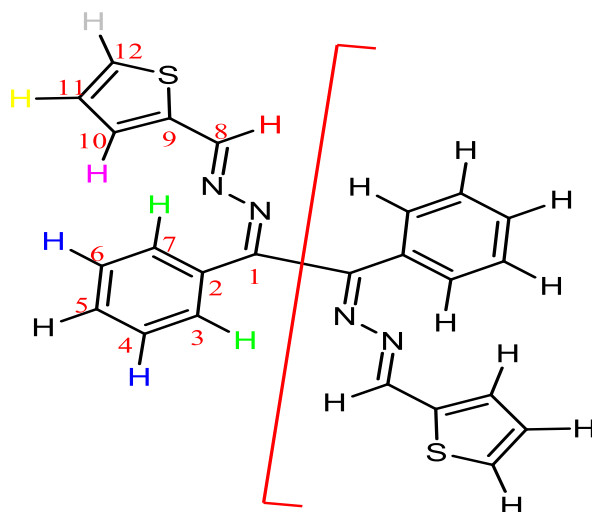


**Figure 9. Spectre IR du composé MY02**

## RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C

Le spectre RMN <sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C des bis-hydrazones MY02-05 obtenu dans le CDCl<sub>3</sub> sur un appareil de 60 MHz montre les signaux regroupés dans les **tableaux 3 et 4**.

Notons que les molécules sont symétriques



Signal	H	H	H	H	H	H	H
$\delta(\text{ppm})$	8,92	8,2	8,0	7,7	7,5	7,3	7,1
Multiplicité	S	dd	Dd	m	m	dd	t
Nombre de proton	2	4	2	4	2	4	4

**Tableau 3. Résultats de la caractérisation par RMN <sup>1</sup>H**

Déplacement Chimique $\delta$ (ppm)	Carbones
165	<b>C<sub>1</sub></b>
159	<b>C<sub>8</sub></b>
142	<b>C<sub>9</sub></b>
135	<b>C<sub>2</sub></b>
133	<b>C<sub>10</sub></b>
132	<b>C<sub>3</sub>;C<sub>7</sub></b>
129,5	<b>C<sub>5</sub></b>
129	<b>C<sub>4</sub>; C<sub>6</sub></b>
128,2	<b>C<sub>12</sub></b>
128	<b>C<sub>11</sub></b>

**Tableau 4. Résultats de la caractérisation par RMN <sup>13</sup>C**

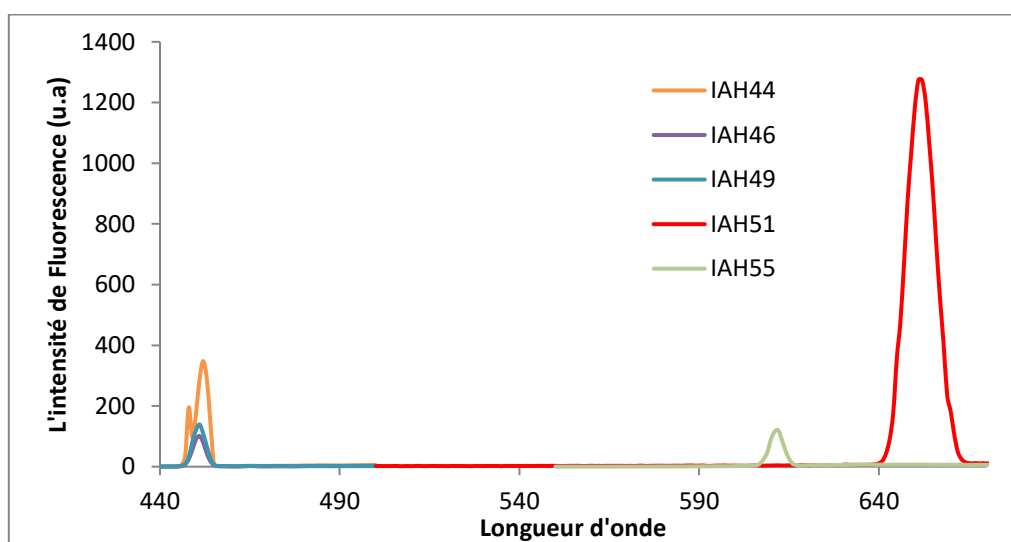
### 3 Etude des dérivés du benziledihydrazone « capteur fluorescent » pour la détection des cations

Cette partie représente notre travail pour le mémoire de master.

Nous présentons les résultats de l'étude, par spectrofluorométrie, des propriétés complexantes des deux séries de benzile-bis-hydrzones (**MY**, et **IAH**) vis-à-vis d'une série de cations ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ). La sélectivité de ces ligands vis-à-vis de ces ions et la stabilité des complexes formés, sont aussi examinées.

#### 3.1 Benzile-bishydrzones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées

Les spectres d'émission des ligands IAH (Figure 11) dans le DMSO ont été enregistrés entre 200 et 700 nm, avec des longueurs d'ondes d'excitation à 450 nm pour IAH44, IAH46, IAH49; 610 pour IAH55 et 650 pour IAH51.



**Figure 11. Spectres d'émission des ligands IAH dans le DMSO**  
*à une concentration  $C \approx 10^{-3}M$*

D'après la figure 11, on remarque que chaque ligand possède une seule bande d'émission maximale. IAH51 possède l'intensité de fluorescence la plus élevée, ceci pourrait s'expliquer par la présence du groupement  $\text{O-CH}_3$  (mésomère donneur) en position para des cycles benzéniques.

### 3.1.1 Détection des cations

La sélectivité est un paramètre très important pour évaluer les performances d'un chimio capteur fluorescent. L'étude des spectres de fluorescence des ligands IAH en présence de 15 cations ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) a été réalisée.

Les spectres expérimentaux, obtenus après l'ajout progressif d'un métal à une solution de ligand, entraîne une variation spectrale caractéristique pour chaque expérience, qui change d'un ligand à un autre et selon la nature du métal mis en jeu.

Nous avons remarqué que l'intensité de fluorescence est multipliée par 25 et même parfois par 250 selon le ligand, après l'ajout de la solution **de zinc**.

Lors de l'ajout des autres cations, les variations de l'intensité de fluorescence sont négligeables comparée à celles provoquées par le zinc.

On donne à titre d'exemple :

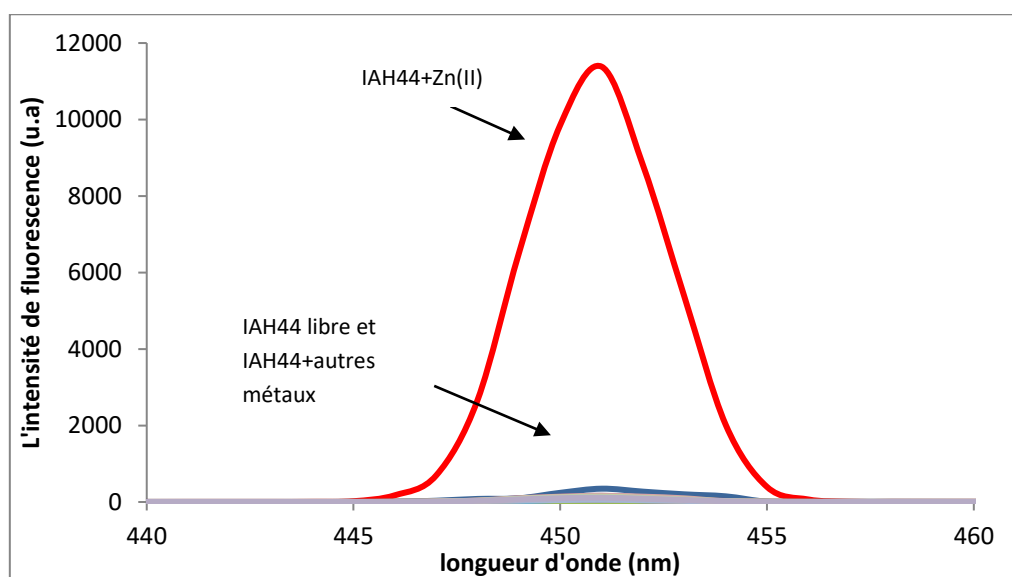
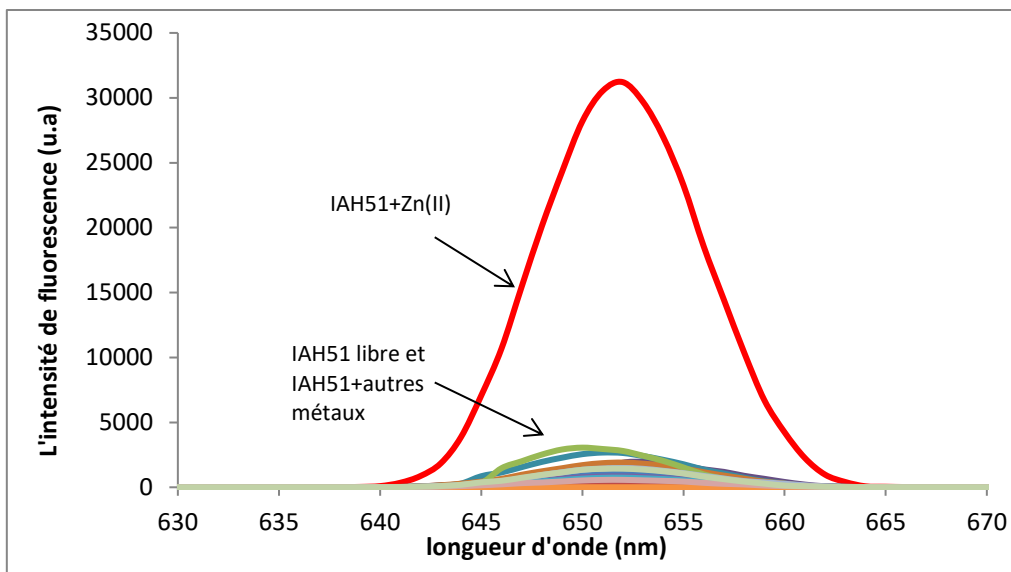
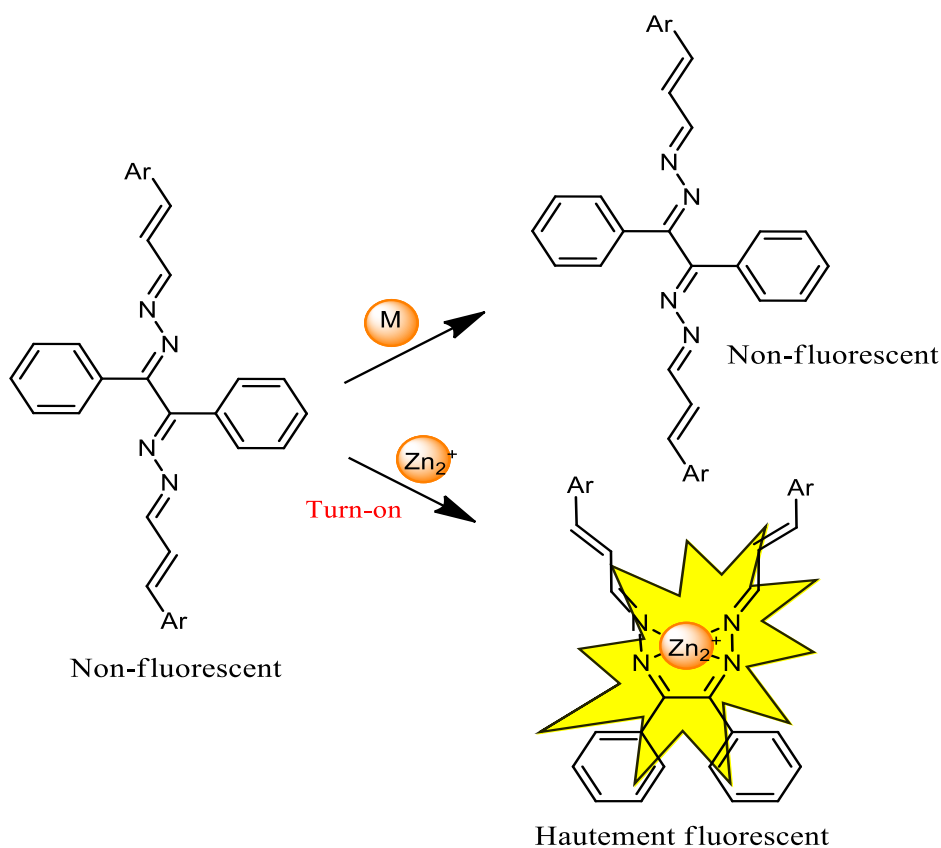


Fig. 12. Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de IAH44 à 450 nm



**Fig. 13.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de **IAH51** à 650 nm

D'après le profil des spectres d'émission obtenus après traitement des ligands avec les divers cations, on observe une forte affinité du cation  $Zn^{2+}$  avec tous les ligands, ceci serait justifié par un effet **TURN-ON** de la fluorescence (**schéma 14**).

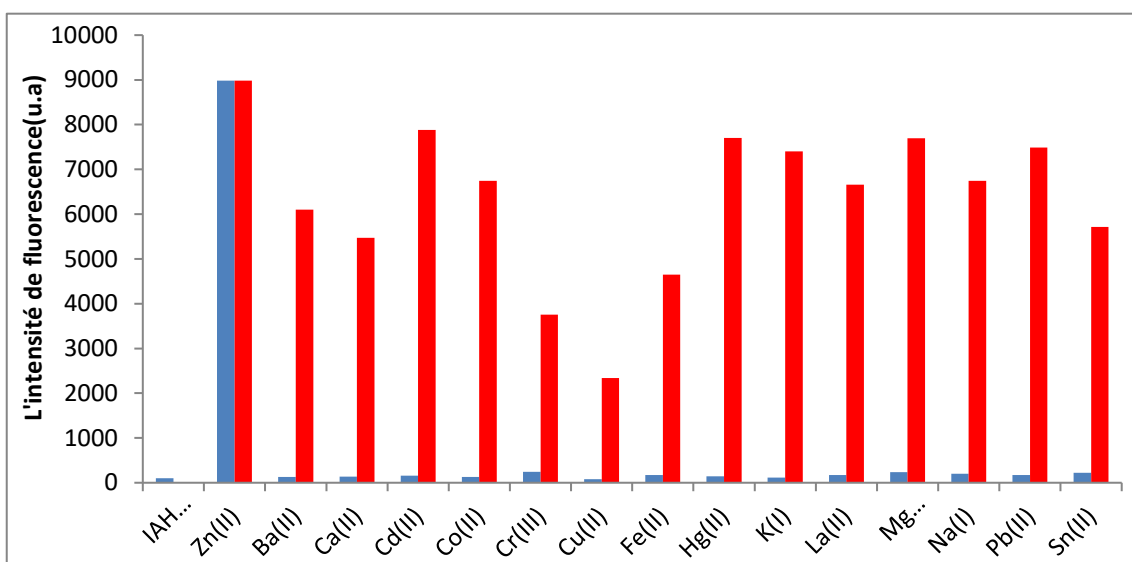


**Schéma 14.** Illustration de l'effet TURN-ON apporté par les ions  $Zn^{2+}$

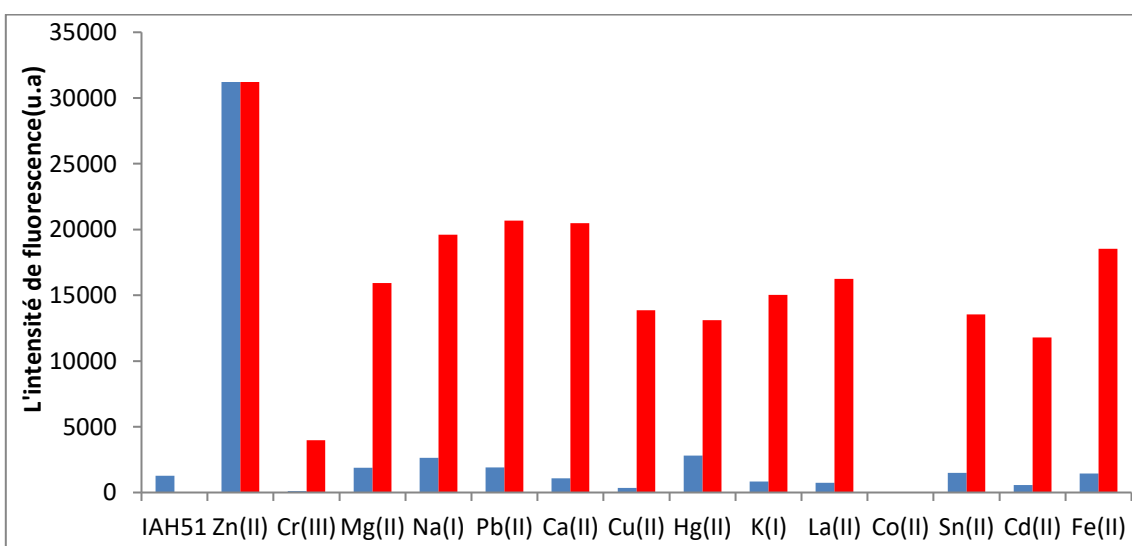
### 3.1.2 Etude de compétition de divers cations avec le zinc :

Afin d'explorer la fonctionnalité des chemosensors IAH en tant que capteurs fluorescents pour les ions  $Zn^{2+}$  en présence d'autres cations, les tests d'interférence ont été effectués en présence de  $Zn^{2+}$  mélangé avec des quantités équivalentes d'autres cations pour déterminer s'ils interféreraient avec le complexe IAH-Zn formé

On donne à titre d'exemple, le diagramme suivant:



**Fig. 14.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de IAH46 à 450 nm (la barre bleu représente : IAH46 libre et IAH46+M et la barre rouge représente : IAH46+M+ Zn(II))

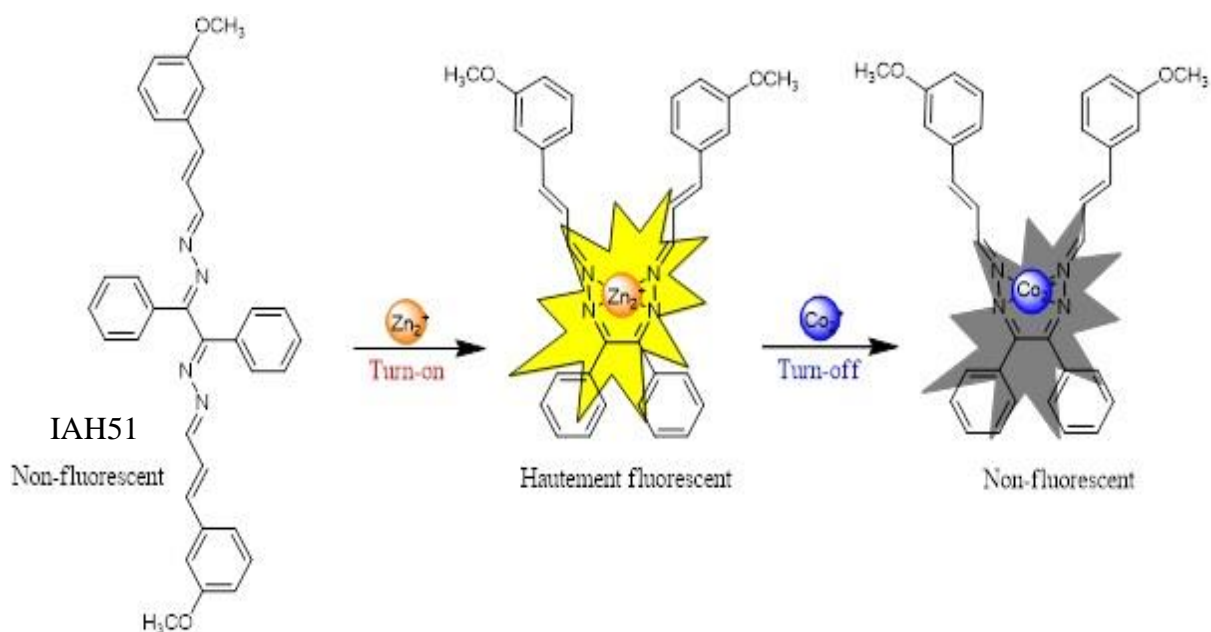


**Fig. 15.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de IAH51 à 650 nm (la barre bleu représente : IAH51 libre et IAH51+M et la barre rouge représente : IAH51+M+ Zn(II))

Les expériences de compétition de cations avec le  $Zn^{2+}$  effectuées pour le ligand IAH46, ont montré que les cations étudiés n'interfèrent pas avec les ions  $Zn(II)$ . La fluorescence du complexe IAH46-Zn est maintenue. Par conséquent, le ligand IAH46 peut être considéré comme excellent chimio-capteur fluorescent pour la détection du zinc.

Lorsque le senseur-chimique IAH51 a été traité avec 60 équiv. de  $Zn^{2+}$  en présence de quantités équivalentes d'autres cations ; les cations coexistants ont eu des effets négligeables sur la réponse d'émission du capteur IAH51 à  $Zn^{2+}$ . Le complexe IAH51-Zn maintient sa fluorescence en présence d'autres cations, à l'exception du  $Co^{2+}$ . Ce dernier cation provoque un effet **TURN-OFF** sur le complexe IAH51-Zn «  $Co^{2+}$  a inhibé à 100 % la fluorescence du complexe IAH51- $Zn^{2+}$  » (**Schéma 15**).

Cela suggère qu'une étude plus approfondie sur le chimio-capteur IAH51 et son Zn-complexe pourrait lui-même le rendre adapté à la détection de  $Co^{2+}$ .



**Schéma 15.** Schéma explicatif de l'effet turn-on du  $Zn^{2+}$  sur ligand IAH51 et l'effet turn-off apporté par  $Co^{2+}$  sur le complexe IAH51-Zn

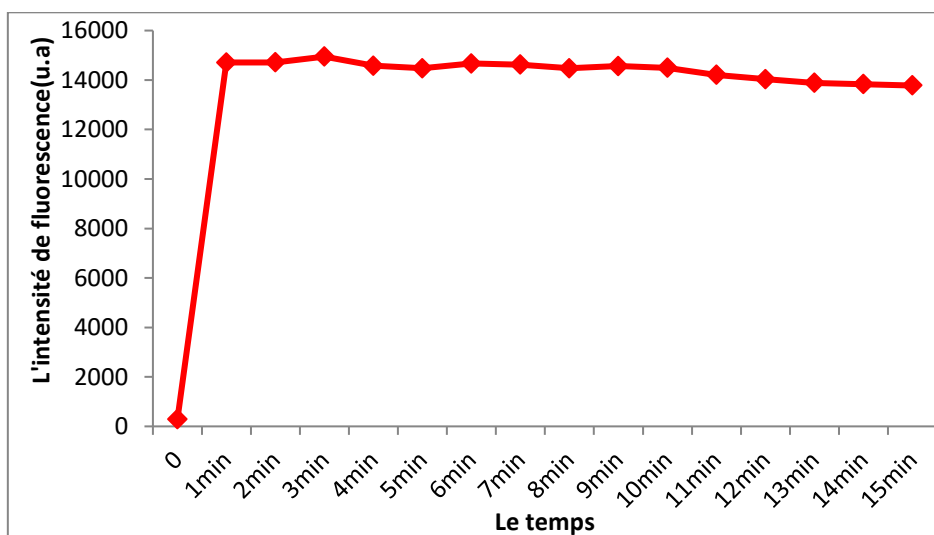
### 3.1.3 Temps de réponse et stabilité des complexes « IAH-Zn »

De plus, pour examiner la stabilité des chimio-capteurs IAH, la solution du complexe IAH- $Zn(II)$  a été conservée et la fluorescence a été mesurée à différents intervalles de temps.

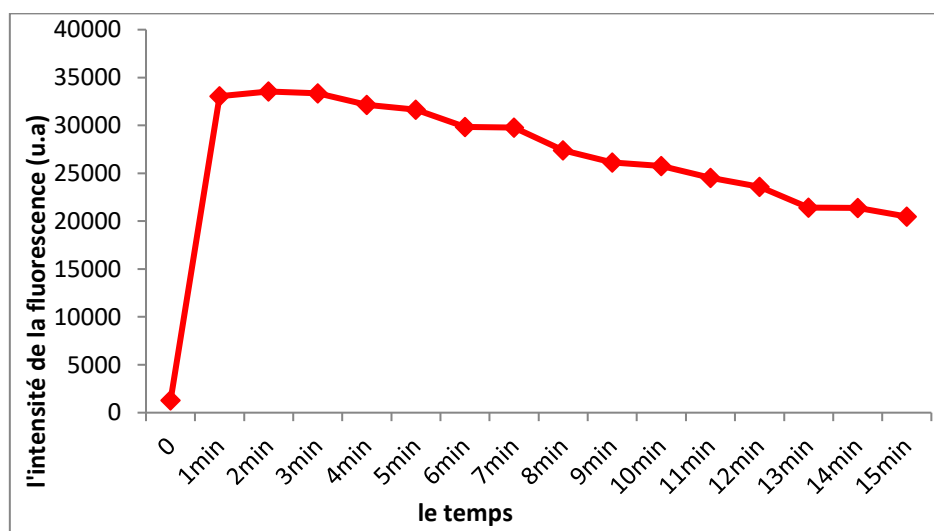
Comme le montre la **Figure 16**, l'intensité de la fluorescence reste constante après 60s et sur toute la période ce qui signifie que le chimio-capteur était stable sur la durée de temps.

Après 60 s, le temps de réponse reste constant pour les ligands : IAH44 ; IAH46 ; IAH49 et IAH55.

Cependant, pour le complexe IAH51-Zn l'intensité de fluorescence n'atteint l'équilibre qu'après 12 min (**figure 17**).Le temps de réponse est relativement long par rapport aux autres chemosensors testés.



**Fig. 16.** Intensités de fluorescence du complexe IAH44-Zn<sup>2+</sup> dans le DMSO à différents intervalles de temps

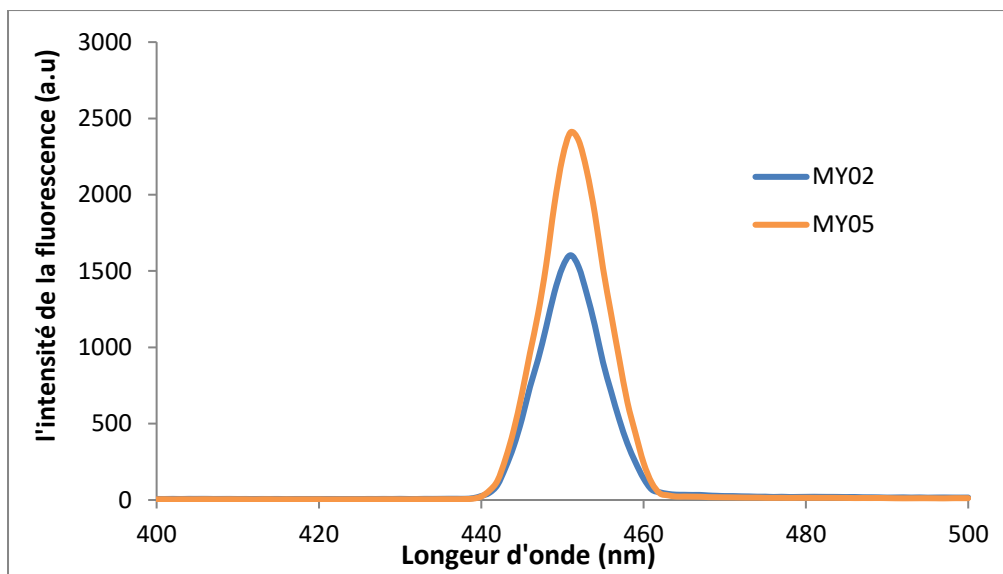


**Fig. 17.** Intensités de fluorescence du complexe IAH51-Zn<sup>2+</sup> dans le DMSO à différents intervalles de temps.



## 3.2 Benzile-bishydrazones des aldéhydes aromatiques

Les spectres d'émission des ligands MY (**Figure 18**) dans le DMSO ont été enregistrés entre 400 et 500 nm, avec des longueurs d'ondes d'excitation de 450 nm.



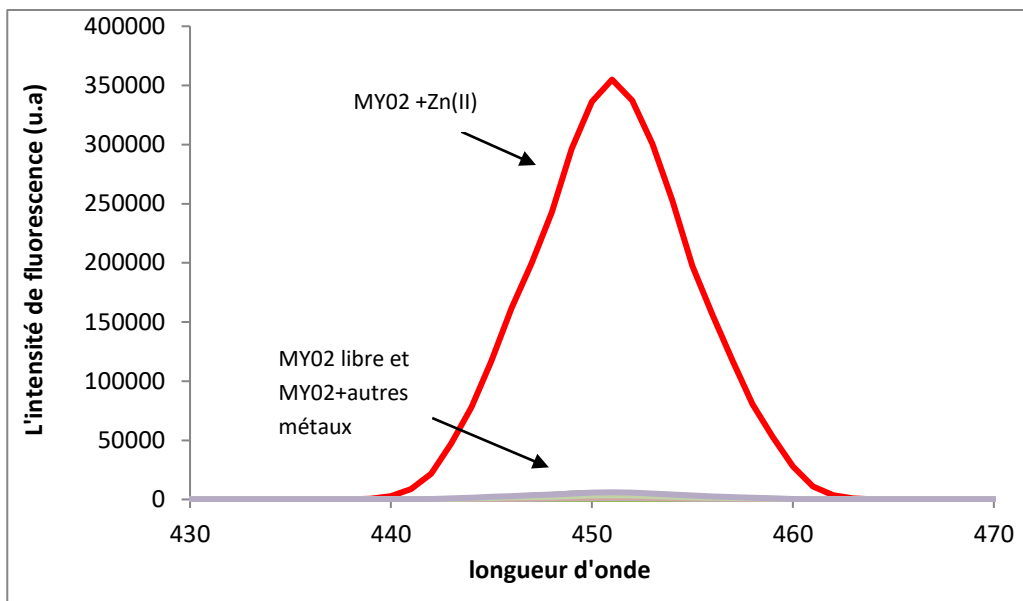
**Figure 18.** Spectres d'émission des ligands MY dans le DMSO (concentration  $C \approx 10^{-3}M$ )

D'après la figure 18, on remarque que les deux ligands possèdent une seule bande d'émission maximale, mesurés à 1500 u.a pour le **MY02** et à 2500 u.a pour le **MY05**.

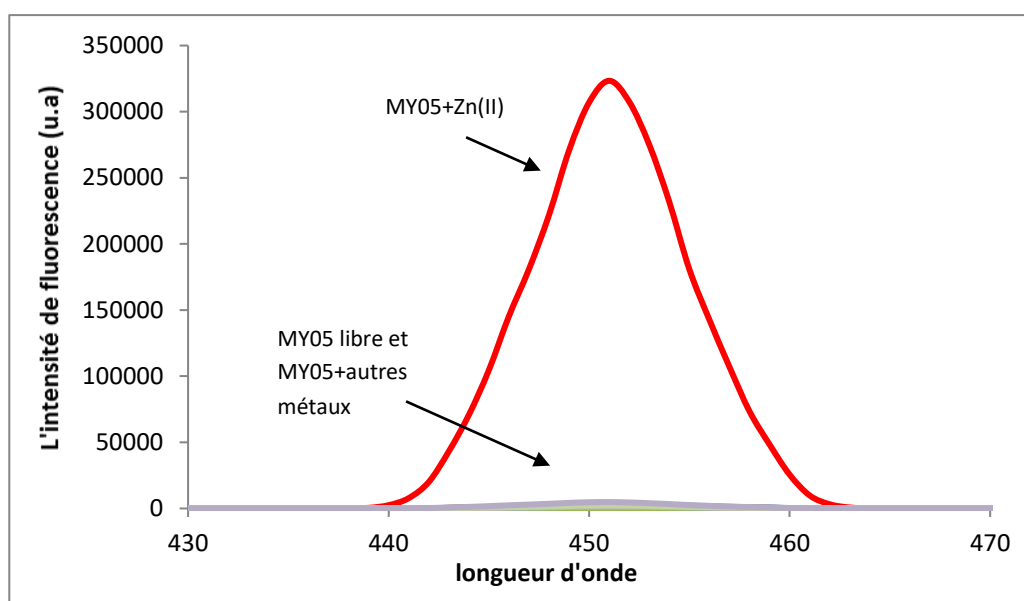
### 3.2.1 Détection des cations

De même qu'avec les ligands IAH, on effectue l'étude des spectres de fluorescence avec les ligands MY01 et MY02 en présence des 15 cations :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Après l'ajout du métal aux solutions des ligands MY02 et MY05, on obtient une variation spectrale caractéristique pour chaque expérience selon le métal mis en jeu. Cependant, lors de l'ajout de la solution du zinc l'intensité de fluorescence devient particulièrement intense et elle est nettement supérieure qu'avec les ligands IAH (multiplié par 10). Ceci pourrait s'expliquer par l'action des doublets libres du **soufre** et de l'**oxygène** comme sites supplémentaires de coordination.



**Fig. 19.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de **MY02** à 450 nm

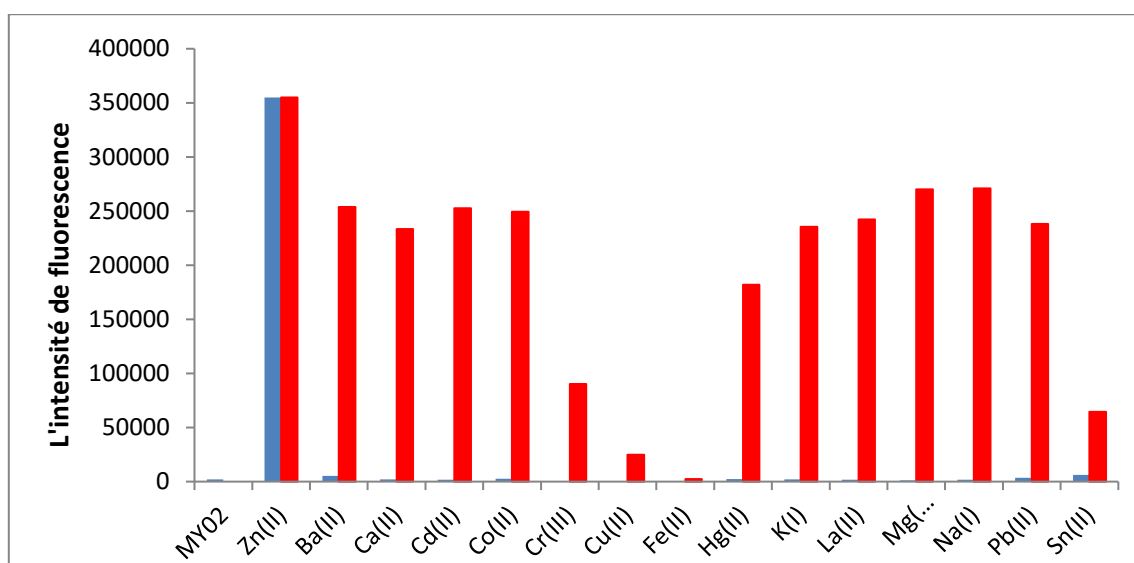


**Fig. 20.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de **MY02** à 450 nm

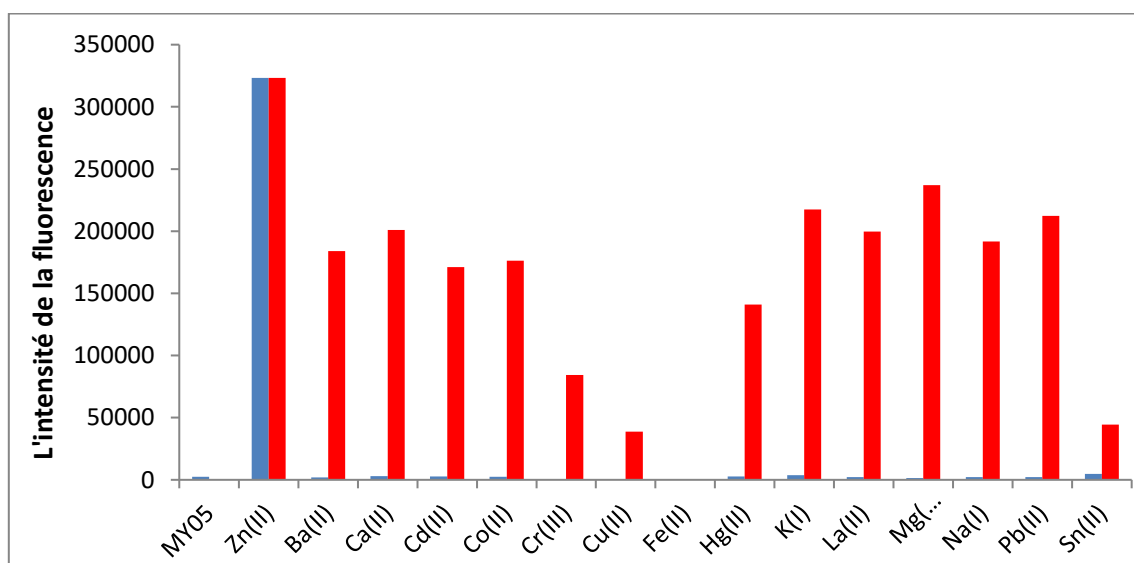
### 3.2.2 Etude de compétition des divers cations avec le zinc :

De même qu'avec les IAH, on reproduit l'expérience de compétitivité avec les chemosensors MY en tant que capteurs fluorescents pour les ions  $Zn^{2+}$  en présence d'autres cations. Les tests d'interférences sont effectués en présence de  $Zn^{2+}$ , mélangé avec des quantités équivalentes d'autres cations pour déterminer s'ils interféreraient avec le complexe MY-Zn formé.

Ci-joint, les diagrammes successifs concernant MY01 et MY05 :



**Fig. 21.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de **MY02** à 450 nm (la barre bleu représente : MY02 libre et MY02+M et la barre rouge représente : MY02+M+Zn(II))

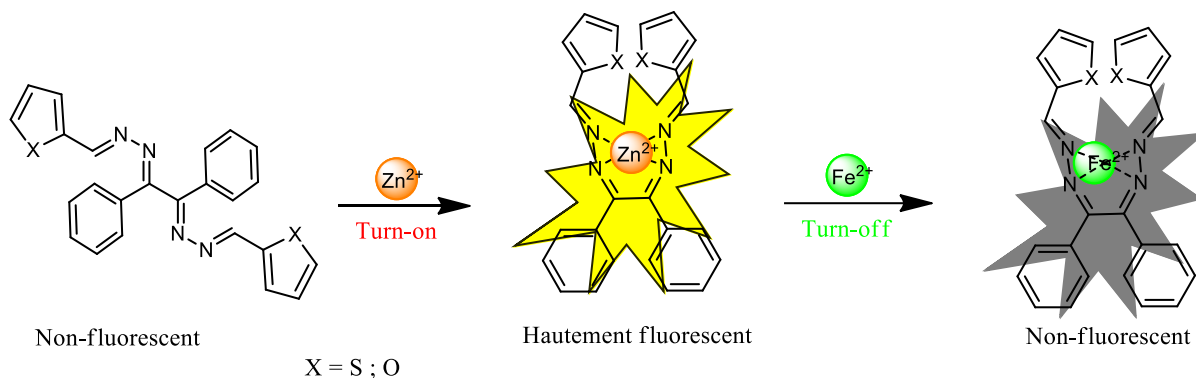


**Fig. 22.** Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de **MY05** à 450 nm (la barre bleu représente : MY05 libre et MY05+M et la barre rouge représente : MY05+M+Zn(II))

Les complexes MY-Zn maintiennent leur fluorescence, en présence de tous les cations, à l'exception du  $\text{Fe}^{2+}$ , ce cation provoque un effet **TURN-OFF** sur les complexes MY-Zn.

« L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  a atténué totalement la fluorescence du complexe MY-Zn $^{2+}$ . (Schéma 16).

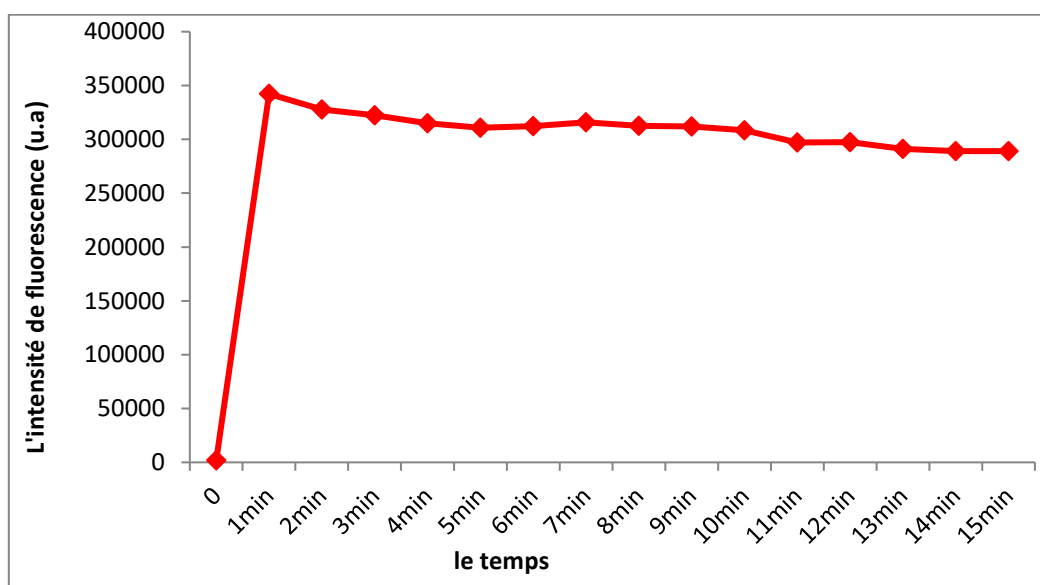
Une étude plus approfondie sur les chimio-capturs MY et leur Zn-complexe pourrait être très utiles pour la détection du  $\text{Fe}^{2+}$ .



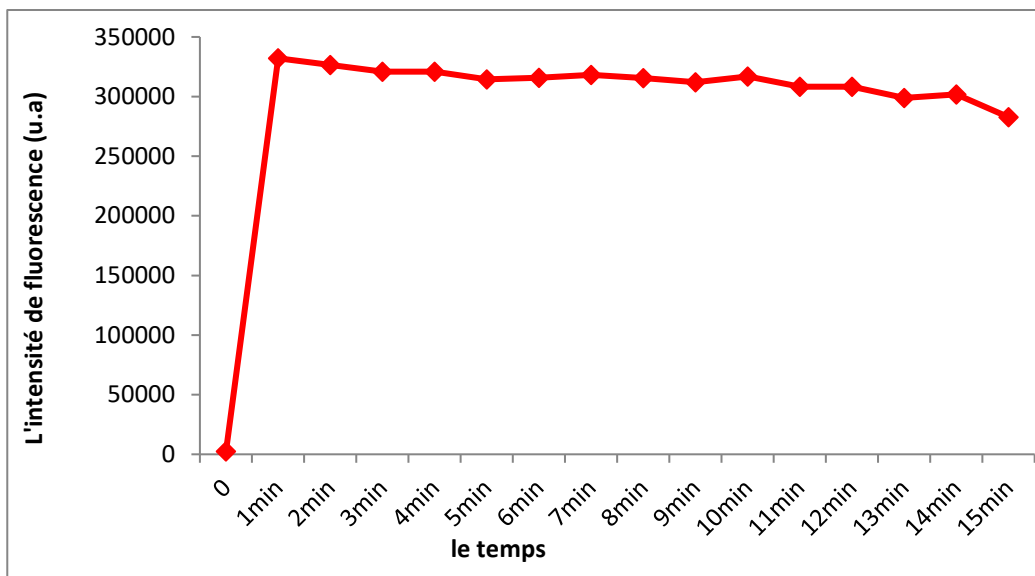
**Schéma 16.** Schéma explicatif de l'effet turn-on du  $\text{Zn}^{2+}$  sur les ligands MY et l'effet turn-off apporté par  $\text{Fe}^{2+}$  sur les complexes MY-Zn

### 3.2.3 Temps de réponse et stabilité des complexes « MY-Zn »

Les **Figures 23 et 24**, montrent que l'intensité de la fluorescence reste constante après 15min. Les chimio-capturs sont donc stables sur la durée.



**Fig. 23.** Temps de stabilité du complexe MY02- $\text{Zn}^{2+}$  dans le DMSO



**Fig. 24.** Temps de stabilité du complexe MY05-Zn<sup>2+</sup> dans le DMS

## 4 Conclusion

Cette brève étude nous permet de conclure que les molécules dérivées d'hydrazones se révèlent être utile en chimie supramoléculaire.

Nous avons montré leur capacité à se complexer avec les métaux et leur affinité exceptionnelle vis-à-vis des cations Zn<sup>2+</sup>. Une étude de compétitivité et de stabilité a aussi été réalisée.

Les ligands IAH et MY ont donnés d'excellentes réponses de fluorescence avec les cations Zn<sup>2+</sup>. L'effet « TurnOn » apporté par ce cation, fait que les molécules d'hydrazones sont de très bon capteurs et détecteurs de zinc.

***Chapitre III :***

***Partie Expérimentale***

Ce chapitre est consacré à la description des produits, du matériel utilisé, et des procédures expérimentales qui ont été mises à notre disposition durant ce stage.

## 1 MATERIEL ET METHODES

### 1.1 Réactifs et Solvants

Les réactifs et les solvants ont été obtenus auprès des fournisseurs commerciaux (Acros, Aldrich et Fluka) et ont été utilisés sans purification.

Les benzile-bis hydrazones des aldehydes  $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées (**IAH**) ont été préparés par Dr.HAMZI.

### 1.2 Matériel utilisé

–**Balance:** les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque ADAM série Nimbus de précision  $\pm 0,0001\text{g}$ .



–**Plaque chauffante:** le chauffage et l'agitation des solutions ont été faits par des plaques chauffantes à agitation Heidolph.

–**Etuve :** pour le séchage des produits et le matériel utilisé.

–**Systeme de filtration sous vide**

–**Evaporateur rotatif**

–**Micro pipette**

–**Lampe UV** Vilber Lourmat

–**Bank Kofler :** Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Bank Kofler HEIZBANK type WME 50-250°C et ne sont pas corrigés.



## 1.3 Analyses

**Chromatographie sur couche mince :** La chromatographie analytique sur couche mince (CCM) est faite sur plaques de gel de silice 60 F254 (Merck) (40-63  $\mu\text{m}$ ) avec support en aluminium. Les révélateurs utilisés sont : UV (250nm), iode.

**Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) :**

Les spectres RMN du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur l'appareil RMN de paillasse **MAGRITEK 60MHZ**. Le  $\text{CDCl}_3$  a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage sont données en Hz. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), dt (doublet de triplet).



**Infrarouge IR :** Les spectres d'absorption dans l'infrarouge (IR) ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre type **Cary FTIR série 640** équipé d'un accessoire ATR. Seules les bandes caractéristiques sont mentionnées en  $\text{cm}^{-1}$ .



**Spectrofluorimétrie :** Les mesures fluorométriques ont été effectuées sur un spectrofluoromètre **Shimadzu RF-6000 PC**



## 2 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### 2.1 Synthèse et caractérisation

#### 2.1.1 Synthèse de benzile di-hydrazone (1,2dihydrazono-1,2-diphenylethane)

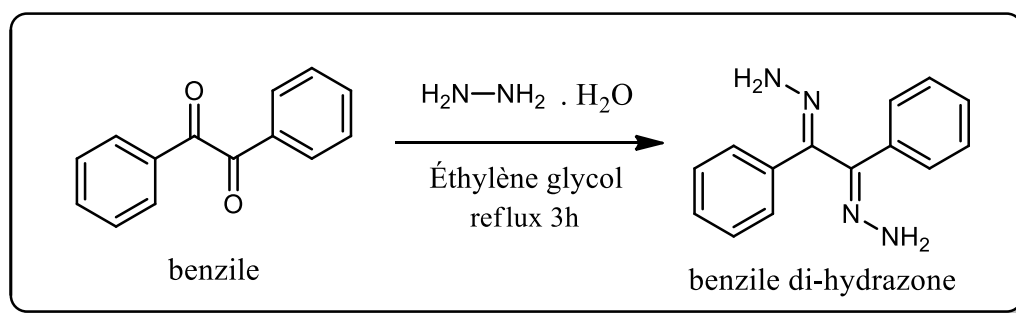


Schéma17. Réaction de préparation du benzile di-hydrazone

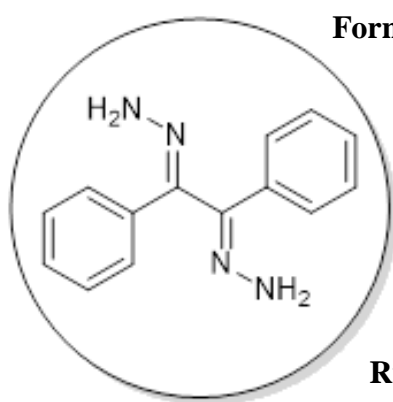


### Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduit (**0,7g, 3,33mmole**) de benzile, **6mL** d'éthylène glycol et (**3mL, 33mmoles**) d'hydrazine hydraté 35%. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 3h, la réaction a été suivie par CCM, Après refroidissement du mélange réactionnel un solide cristallin blanc a été formé, ce dernier a été filtré et lavé avec l'eau et l'éther diéthylique, ensuite séché à l'air libre.

### Résultats :

- ✓ **MY01 : (1E,2E)-1,2-dihydrazono-1,2-diphenylethane (Benzile di-hydrazone)**



**Formule :** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>

**Masse Molaire:** 238,29 g/mol

**Aspect:** Solide Blanc

**Masse :** 0,68g

**Rendement:** 86%

**Rf:**0,33 (Hexane/AcOEt : 80/20)

**Température de fusion :** 156 °C

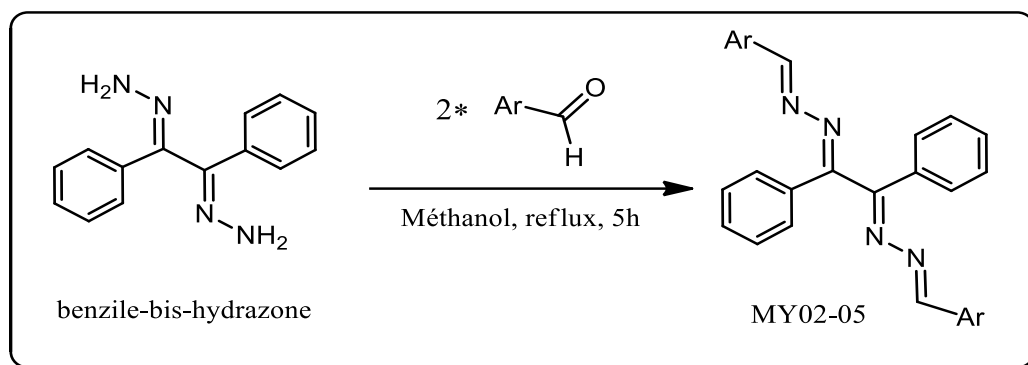
**Figure 25**

**IR (cm-1) :**3356-3265 (N-H) ; 3019 (=C-H) ; 1620 (C=N) ; 1580 (déformation due au mouvement de ciseaux) ; 1489-1553 (C=C)arom ; 688-770 (arom mono substitué 5H adjacents).

**RMN <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δH(ppm) :** 7,93-7,54 ( m, 10H, Ar-H ), 6 ( s, 4H, NH<sub>2</sub> )

**RMN <sup>13</sup>C (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :**144 ( C=N ), 135 ( C arom qua), 129 ( C arom ortho), 129 ( C arom para ), 124 ( C arom meta )

## 2.1.2 Synthèse des benzile-bishydrazones dérivés des aldéhydes aromatiques



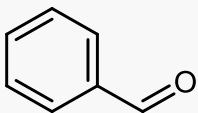
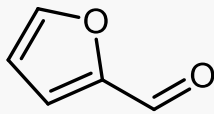
**Schéma18. Réaction de préparation des benzile-bis-hydrazones MY**

### Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 50 ml muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique sont introduits (**0,5g, 2,10 mmoles**) de benzile-di-hydrazone, et (**0,71g, 6,30 mmoles**) d'aldéhyde aromatique (Thiophene-2-carboxaldehyde), et **20 mL** de méthanol. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 5h. Puis il a été lentement refroidi à température ambiante pour donner un solide cristallin jaune (dans le cas des composés MY02 et MY05, pour les composés MY03 et MY04, après évaporation complète du méthanol le résidu de la réaction est solubilisé dans le chloroforme puis une décantation a été réalisé. La phase organique a été séparée et séchée sur sulfate de sodium après filtration le solvant a été évaporé et le produit est obtenu pure sous forme d'un liquide jaune.

### Liste des aldéhydes aromatiques :

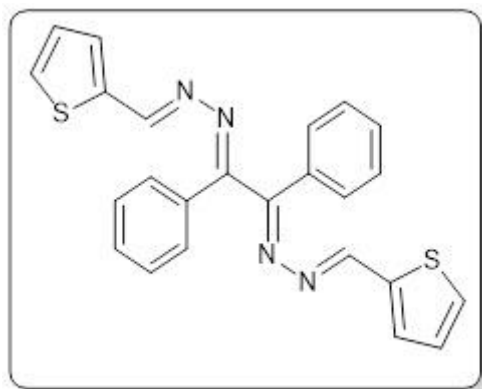
Aldéhyde	Formule Brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Nbr de moles (mol)	Masse (g)	Aspect
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS	112,15	6,3.10 <sup>-3</sup>	0,71	Liquide incolore
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO	107,11	6,3.10 <sup>-3</sup>	0,67	Liquide clair incolore

	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106,12	6,3.10 <sup>-3</sup>	0,67	Liquide incolore
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96,08	6,3.10 <sup>-3</sup>	0,60	Liquide incolore à jaune

**Tableau4. Aldéhydes aromatiques utilisés**

**Résultats :**

- ✓ **MY02** : (1E,2E)-1,2-diphenyl-1,2-bis((E)-(thiophen-2-ylmethylene)hydrazono)ethane



**Formule** : C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Masse molaire** : 426,56 g/mol

**Aspect**: Solide Jaune

**Rendement** : 39,3%

**Rf**: 0,87 (Hexane/AcOEt : 70/30)

**Température de fusion** : 165°C

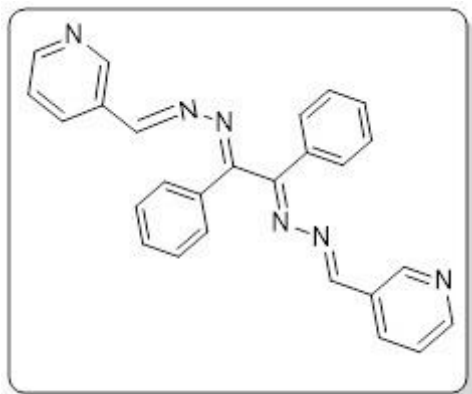
**Figure 26**

**IR (cm<sup>-1</sup>)** : 3081 (=C-H) ; 1600 (C=N) ; 1416-1490 (C=C)arom ; 707-770 (arom mono substitué 5H adjacents) ;835 (arom 3H adjacents)

**RMN <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm)** : 8,92 ( s, 2H, N=CH ), 8,37-7,47 ( m, 10H ,Ar-H ), 7,40-7,15 ( m, 6H, thio-H )

**RMN <sup>13</sup>C (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm)** : 155 ( N=C ), 149 ( N=CH ), 140 ( C-S thio qua ), 134 ( C arom qua ), 131 ( C-H thio ortho ), 129 ( C-H arom ortho ), 128 ( C-H arom para ), 127 ( C-H arom méta ), 126 ( C-S thio para ), 125 ( C-H thio méta )

✓ **MY03 : (1E,2E)-1,2-diphenyl-1,2-bis((E)-(pyridin-3-ylmethylene)hydrazono)ethane**



**Formule :** C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>

**Masse molaire:** 416,17 g/mol

**Aspect :** Solide Jaune

**Rendement:** 91,9%

**Rf:** 0,5 (Hexane/AcOEt : 80/20)

**Température de fusion :** 110°C

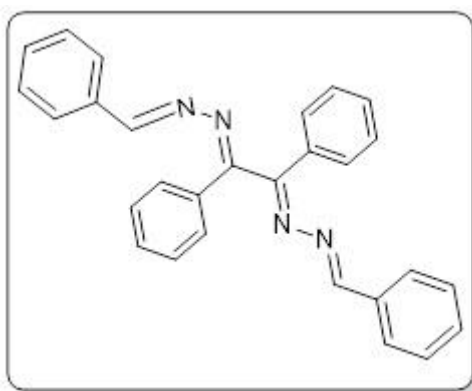
**Figure27**

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3080 (=C-H) ; 1700 (C=N) ; 1470-1534 (C=C)arom ; 1123 (C-N) ; 668-748(arom mono substitué 5H adjacents) ; 795(arom 3H adjacents) ; 864(1H entouré de deux groupements)

**RMN <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 10,09 ( s, 2H, Py-H ), 9,06 ( d, J= 3Hz, 2H, Py-H ), 8,80 ( dd, bigJ= 4,8Hz, smallJ=1,8Hz, 2H, Py-H ), 8,54 ( s, 2H, N=CH ), 8,46 ( d, J=1,8Hz, 2H, Py-H ), 7,05-8,24 ( m, 10H, Ar-H )

**RMN <sup>13</sup>C (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 165 ( N=C ), 158 ( N=CH ), 154 ( N-C py para ), 151 ( N-C py ortho ), 135 ( C-H py ortho ), 134 ( C arom qua ), 131 ( C-H arom ortho ), 129 ( C py qua ), 128 ( C-H arom para ), 127 ( C-H aromméta ), 121 ( C-H py méta )

✓ **MY04 : (1E,2E)-1,2-bis((E)-benzylidenehydrazono)-1,2-diphenylethane**



**Formule :** C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>

**Masse molaire:** 414,50 g/mol

**Aspect:** Solide Jaune

**Rendement:** 56,1%

**Rf :** 0,5 (Hexane/AcOEt : 80/20)

**Température de fusion :** 122°C

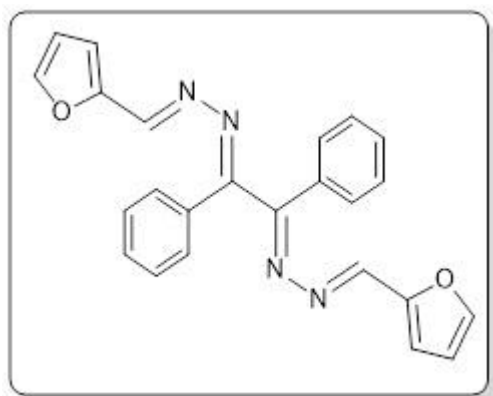
**Figure 28**

**IR (cm-1) :** 3065 (=C-H) ; 1610 (C=N) ; 1488-1535 (C=C)arom ; 695-739(arom mono substitué 5H adjacents)

**RMN <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 8,32 ( s, 2H, N=CH ), 6,94-7,96 ( m, 20H, Ar-H )

**RMN <sup>13</sup>C (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 165 ( N=C ), 160 ( N=CH ), 134 ( C arom qua ), 130,05 ( C arom para ), 128,05 ( C arom méta ), 127,05 ( C arom ortho ).

✓ **MY05 :** (1E,2E)-1,2-bis((E)-(furan-2-ylmethylene)hydrazono)-1,2-diphenylethane



**Formule :** C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

**Masse molaire :** 394,43 g/mol

**Aspect :** Solide Jaune

**Rendement:** 29,2%

**Rf :** 0,87 (Hexane/AcOEt : 70/30)

**Température de fusion :** 156°C

**Figure 29**

**IR (cm-1) :** 3100 (=C-H) ; 1627 (C=N) ; 1469-1589 (C=C)arom ; 1147 (C-O) ; 690-773(arom mono substitué 5H adjacents) ; 807(arom 3H adjacents)

**RMN <sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 8,57 ( s, 2H, N=CH ), 8,27-7,42 ( m, 10H, Ar-H ), 6,88-6,57 ( m, 6H, fur-H )

**RMN <sup>13</sup>C (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH(ppm) :** 165 ( N=C ), 159 ( C fur qua ), 150 ( N=CH ), 145 ( C-O fur para ), 134 ( C arom qua ), 131 ( C-H arom ortho ), 129 ( C-H arom para ), 127 ( C-H arom méta ), 121 ( C-H fur ortho ), 113 ( C-H fur méta )

## 2.2 Structures des molécules Benzile-bishydrazones des aldéhydes $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées :

Cette série des molécules Benzile-bishydrazones des aldéhydes  $\beta$ -chloro- $\alpha,\beta$ -insaturées ont été synthétisés préalablement par Dr.Hamzi. J'ai poursuivi le travail au cours de mon stage.

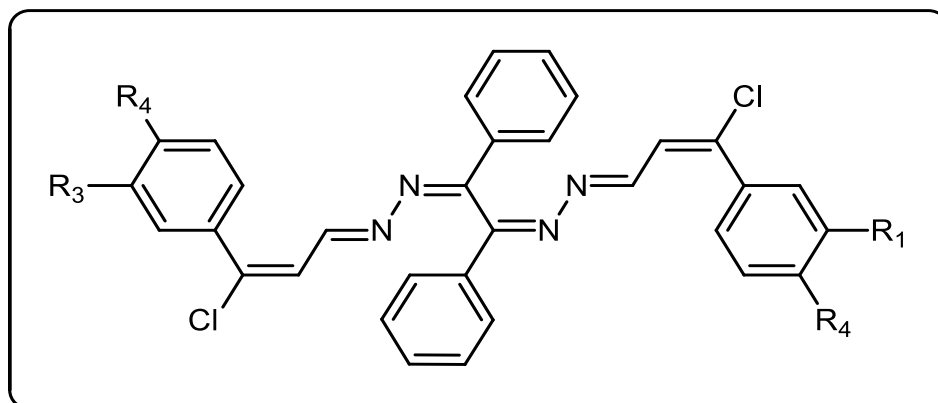


Figure 30. Structure générale des benzile-bis-hydrazones IAH

Référence	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	X	R3	R4
IAH46	$C_{32}H_{22}Cl_2N_6O_4$	625,47	Cl	NO <sub>2</sub>	H
IAH44	$C_{32}H_{22}Cl_2N_6O_4$	625,47	Cl	H	NO <sub>2</sub>
IAH49	$C_{32}H_{22}Cl_2F_2N_4$	571,45	Cl	H	F
IAH51	$C_{34}H_{28}Cl_2N_4O_2$	595,52	Cl	O-CH <sub>3</sub>	H
IAH55	$C_{34}H_{28}Cl_2N_4O_2$	595,52	Cl	H	O-CH <sub>3</sub>

Tableau5. Liste des différents IAH utilisés

### 3 Mesures spectrofluorométriques

#### 3.1 Principe des mesures spectrofluorométriques

La méthode consiste dans un premier temps à tracer le spectre d'émission dans l'UV-vis d'un volume  $v = 2\text{mL}$  d'une solution du ligand libre placée dans une cuve en quartz, préparée dans un solvant approprié et de concentration connue. La seconde étape consiste à enregistrer les spectres après chaque ajout d'une solution du sel à la solution de ligand pour étudier la complexation.

Les spectres d'émission ont été enregistrés à  $25^{\circ}\text{C}$  dans le domaine : 200-700 nm.

Les longueurs d'ondes d'excitation ont été fixés à 450nm pour les ligands ; 610nm pour le ligand IAH55 et 650nm pour le ligand IAH51.

#### 3.2 Solvant

Le solvant utilisé comme milieu d'étude pour l'analyse du pouvoir complexant des benzile-bis-hydrazones (IAH44-55 et MY02-05) est le DMSO (Diméthylsulfoxyde).

Le choix du solvant est principalement établi sur la solubilité des ligands et des sels à étudier.

#### 3.3 Ligands

La concentration des différents ligands utilisés est de  $10^{-3}\text{ M}$

#### 3.4 Sels

La concentration des différentes solutions de sels utilisés est de  $10^{-1}\text{ M}$ .

Les cations utilisés pour l'étude de la complexation proviennent de :  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , and  $\text{KCl}$

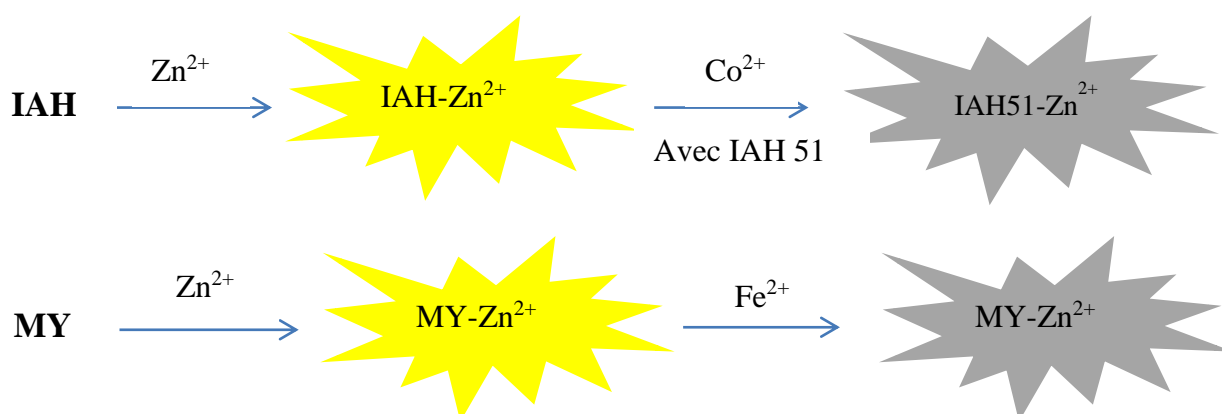
## *Conclusion générale*



## Conclusion et perspectives :

La recherche de molécules organiques, comme capteurs fluorescents, fait l'objet de plusieurs études. La simplicité de cette méthode de détection, qui se fait rapidement et ne nécessite pas beaucoup de moyens, sont des atouts non négligeables.

Après une étude bibliographique qui nous a permis de nous imprégner du sujet, nous avons, à partir d'hydrazones préparées par Mme Hamzi : IAH et que j'ai préparé : MY, testé la complexation de différents métaux par spectrofluorométrie.



**Schéma17. Schéma récapitulatif des résultats de l'étude par spectrofluorométrie**

Les résultats obtenus sont très encourageant. On remarque une grande affinité et sélectivité des bis-hydrazones vis-à-vis des ions Zn<sup>2+</sup>. Une étude de compétitivité et de stabilité a aussi été réalisée. Il s'avère que les complexes du Zn sont très stables.

L'effet « TurnOn » apporté par ce cation, fait que les molécules d'hydrazones sont de très bon capteurs et détecteurs de zinc.

Un examen du complexe Ligand-Zn<sup>2+</sup> a permis de constater que ces derniers maintenaient leur fluorescence en présence d'autre ions à l'exception du Co<sup>2+</sup> pour le complexe IAH51-Zn<sup>2+</sup> et du Fe<sup>2+</sup> pour le complexe MY-Zn<sup>2+</sup>. Dans ces cas, on a un effet TURN-OFF, ce qui en fait de très bons candidats pour la détection de ce type de métaux.

Les résultats obtenus à ce stade sont très prometteurs et des études plus approfondies devront être envisageables, pour développer de nouvelles molécules dérivées d'hydrazones et d'évaluer leur propriété chimio détecteur.

**Perspectives :**

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à ce travail, on peut citer :

- Préparer de nouvelles hydrazones originales
- Tester leur capacité à se complexer sélectivement aux métaux.
- Exploiter les complexes Ligands-Métaux pour la détection d'autres métaux.

## Références bibliographiques

- [1]: HADROT Simon. Développements méthodologiques dans la chimie des hydrazones et des isonitrides. Doc. Chimie organique. École polytechnique. 2006.
- [2]: Thétiot F., Triki S., Sala Pala J. et Gómez-García C.J., J. Chem. Soc., Dalton Trans 1687, 2002.
- [3]: Czarnik, A. W. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1993.
- [4]: Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry; John Wiley and Sons: Chichester, UK, 2007.
- [5]: Steed, J. W.; Atwood, J. L. Supramolecular Chemistry, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2009.
- [6]: Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2022–2043.
- [7]: Cram, D. J.; Trueblood, K. N. Concept, Structure, and Binding in Complexation. Top. Curr. Chem. 1981, 98, 43–106.
- [8]: Kumar, R.; Bhalla, V.; Kumar, M. Cu<sup>2+</sup> and CN<sup>-</sup> Selective Fluorogenic Sensors Based on Pyrene-Appended thiacalix[4]arenes. Tetrahedron 2008, 64 (35), 8095–8101.
- [9]: Manandhar, E.; Cragg, P. J.; Wallace, K. J. Detection of Zn(II) Ions by Fluorescent Pyrene-Derived Molecular Probes. Supramol. Chem. 2014, pp 141–150.
- [10]: Romero, T.; Caballero, A.; Tarraga, A.; Molina, P. A Click-Generated Triazole Tethered Ferrocene - Pyrene Dyad for Dual-Mode Recognition of the Pyrophosphate Anion. Org. Lett. 2009, 11 (15), 3466–3469.
- [11]: Valeur, B. Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. Coord. Chem. Rev. 2000, 205 (1), 3–40.
- [12]: Reinhoudt, D. N. N.; Dijkstra, P. J. J. Role of Preorganization in Host-Guest-Chemistry. Pure Appl. Chem. 1988, 60 (4), 477–482.

- [13]: Chen, Y., Liu, X., Huang, H., Wu, W., & Zheng, Y. *Sensitive fluorescence probes for dihydrogen phosphonate anion based on calix[4]arene bearing naphthol-hydrazone groups. Science China Chemistry*, 53(3), 569–575. (2010).
- [14]: Kim, A., Kang, J. H., Jang, H. J., & Kim, C. Fluorescent detection of Zn(II) and In(III) and colorimetric detection of Cu(II) and Co(II) by a versatile chemosensor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2018). 65, 290–299.
- [15]: Lu, W., Chen, J., Shi, J., Li, Z., Xu, L., Jiang, W., ... & Gao, B. An acylhydrazone coumarin as chemosensor for the detection of Ni<sup>2+</sup> with excellent sensitivity and low LOD: synthesis, DFT calculations and application in real water and living cells. *Inorganica Chimica Acta*, (2021).516, 120144.
- [16]: Fan, L., Li, T. R., Wang, B. D., Yang, Z. Y., & Liu, C. J. A colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor for Al (III) based on a chromone Schiff-base. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2014). 118, 760-764.
- [17]: Pisk, J., Đilović, I., Hrenar, T., Cvijanović, D., Pavlović, G., & Vrdoljak, V. Effective methods for the synthesis of hydrazones, quinazolines, and Schiff bases: reaction monitoring using a chemometric approach. *RSC Advances*, (2020).10(63), 38566–38577.
- [18]: A. R. Hajipour, I. Mohammadpoor-Baltork and M. Bigdeli, *J. Chem. Res. (S)*, 1999, 9, 570.
- [19]: Krishnakumar, B., & Swaminathan, M. An expeditious and solvent free synthesis of azine derivatives using sulfated anatase–titania as a novel solid acid catalyst. *Catalysis Communications*, (2011).16(1), 50–55.
- [20]: Hajipour, A. R.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Bigdeli, M. *J. Chem. Res., Synop.* 1999, 570.
- [21]: Li, J. J. Japp–Klingemann hydrazone synthesis. *Name Reactions*, 331–332. (2014).
- [22]: Nelson, E. A., Walker, S. R., Kepich, A., Gashin, L. B., Hideshima, T., Ikeda, H., ... Frank, D. A. Nifuroxazide inhibits survival of multiple myeloma cells by directly inhibiting STAT3. *Blood*, (2008). 112(13), 5095–5102.

[23]: Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., & Sztanke, M. An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities in vitro. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, (2013). 21(13), 3648–3666.

[24]: Malik, M. A., Dar, O. A., Gull, P., Wani, M. Y., & Hashmi, A. A. Heterocyclic Schiff base transition metal complexes in antimicrobial and anticancer chemotherapy. *MedChemComm*, (2018). 9(3), 409–436.

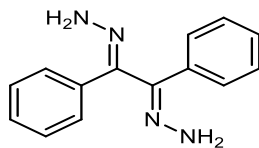
[25]: Shakdofa, M. M. E., Shtaiwi, M. H., Morsy, N., & Abdel-rassel, T. M. A. Metal complexes of hydrazones and their biological, analytical and catalytic applications: A review. *Main Group Chemistry*. (2014). 13(3), 187–218.

[26]: Malik, M. A., Dar, O. A., Gull, P., Wani, M. Y., & Hashmi, A. A. Heterocyclic Schiff base transition metal complexes in antimicrobial and anticancer chemotherapy. *MedChemComm*, (2018). 9(3), 409–436.

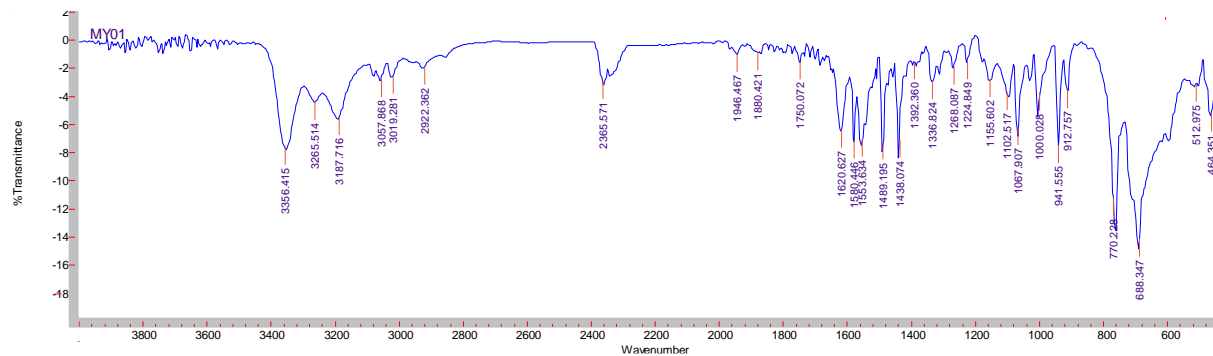
-

# ANNEXES

## MY01



## IR

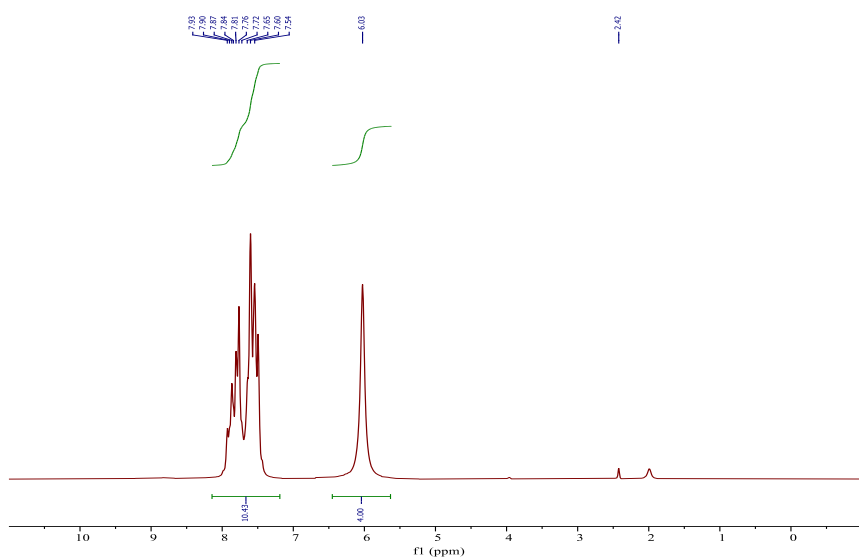


## RMN <sup>1</sup>H



### 1D-1H-"PowerScan"

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 05/ 25/ 112225-Hamzi My01-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My01
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-05-25T11:22:25.859
7 Total acquisition time	6.879999999999999 (min)
8 Nucleus	1H

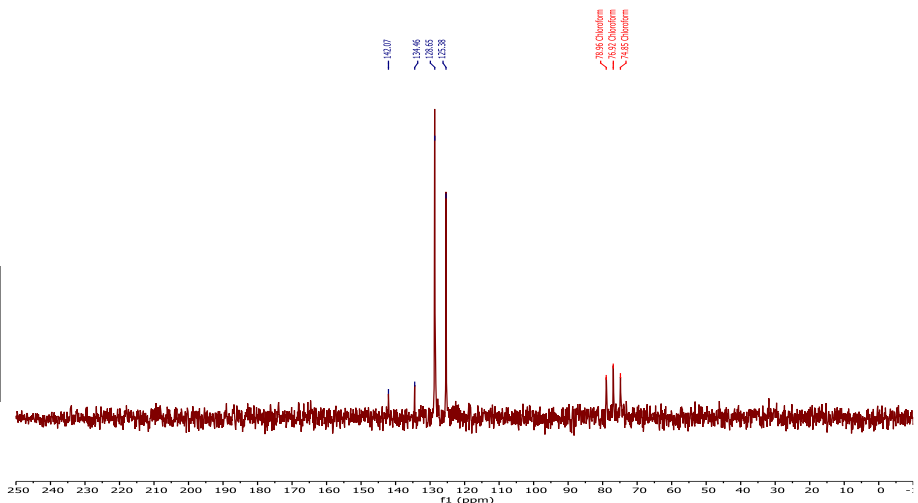


## RMN <sup>13</sup>C



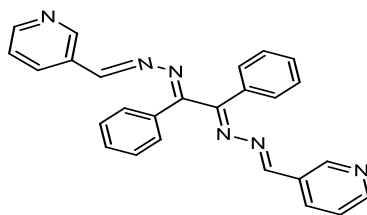
### 1D-13C-0-3

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 08/ 092303-Hamzi My01-1D CARBON WALTZ-1D CARBON WALTZ/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My01
5 Number of Scans	2487
6 Acquisition Date	2022-06-08T09:23:03.437
7 Total acquisition time (min)	124.35
8 Nucleus	13C

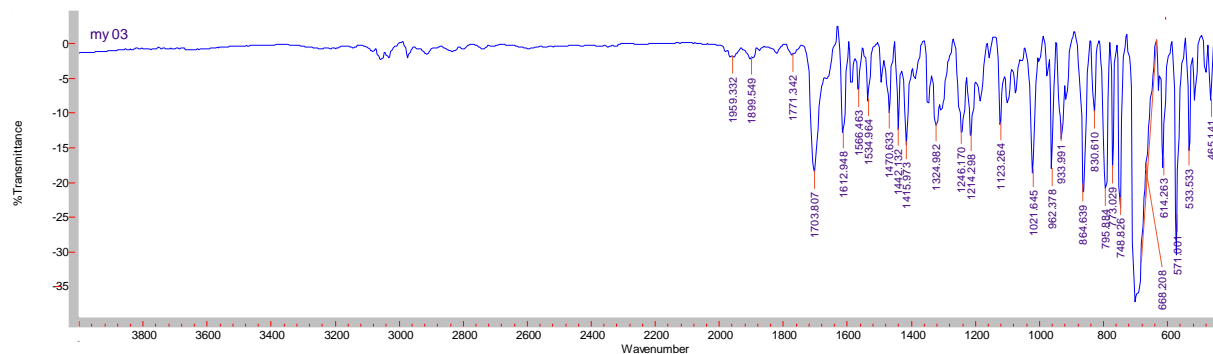




# MY03



## IR

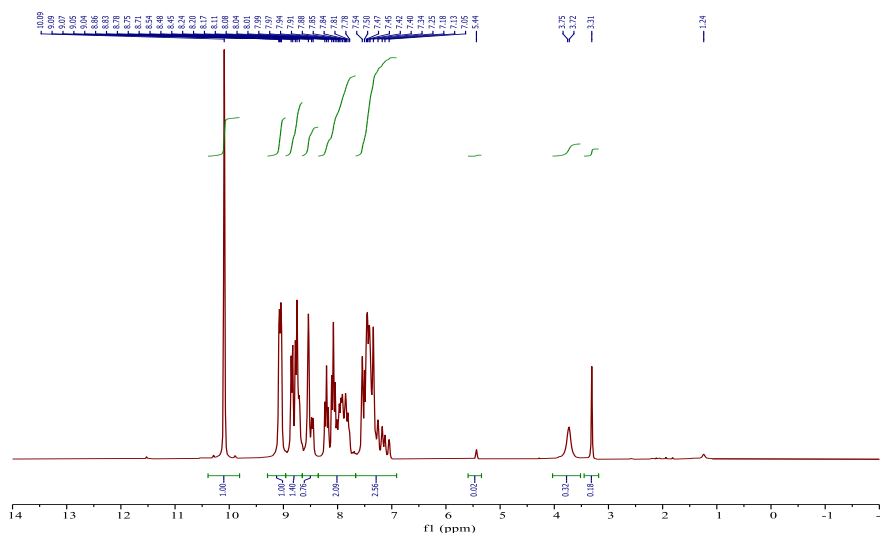


## RMN <sup>1</sup>H



### 1D-1H-"PowerScan"

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 05/ 25/ 115153-Hamzi My03-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My03
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-05-25T11:51:54.331
7 Total acquisition time (min)	8.799999999999999
8 Nucleus	<sup>1</sup> H

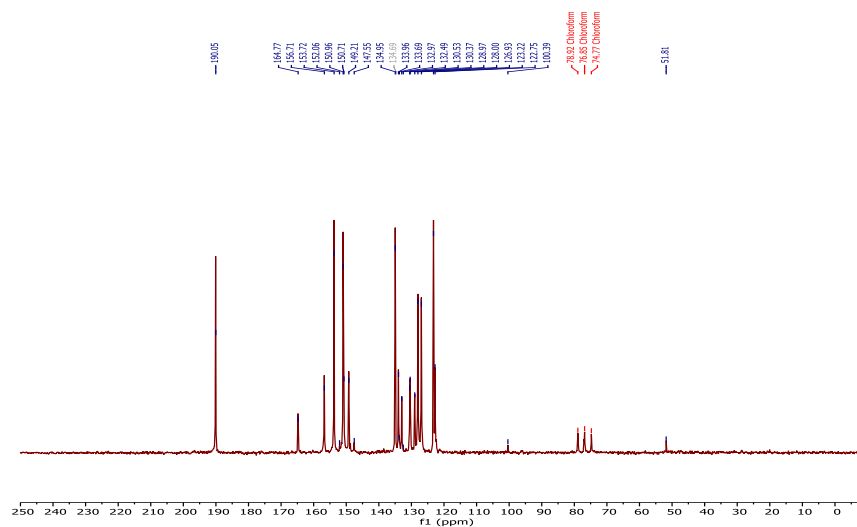


## RMN <sup>13</sup>C



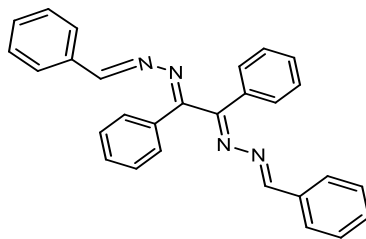
### 1D-13C-0-3

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 01/ 165205-Hamzi My03-1D CARBON WALTZ-1D CARBON/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My03
5 Number of Scans	19037
6 Acquisition Date	2022-06-01T16:52:05.778
7 Total acquisition time (min)	951.86
8 Nucleus	<sup>13</sup> C

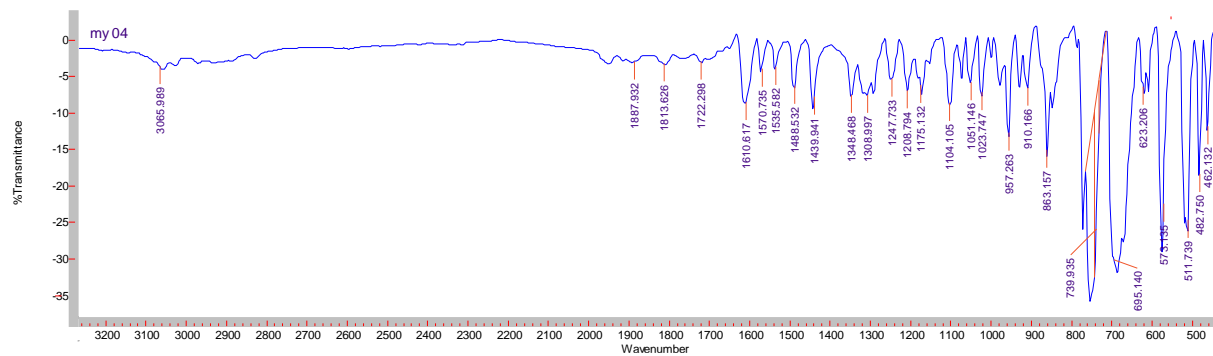




MY04



IR

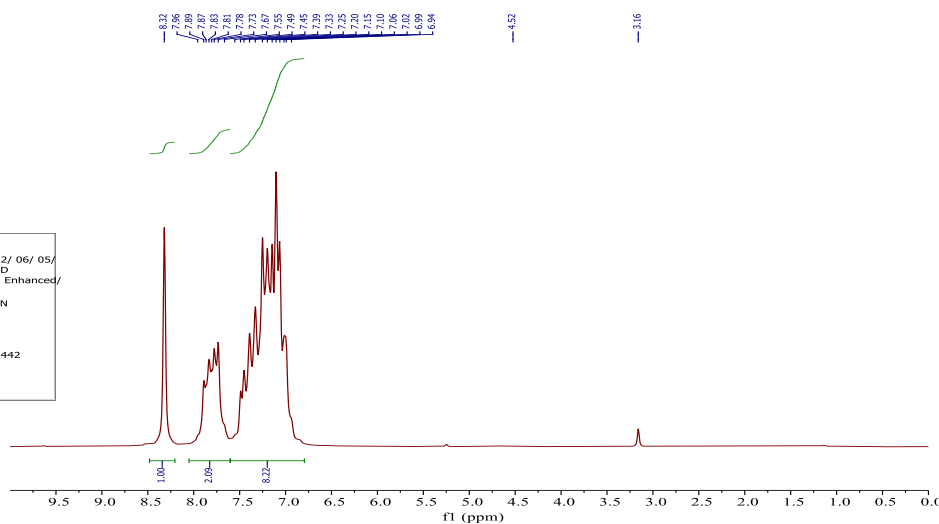


RMN <sup>1</sup>H



1D-1H-"PowerScan"

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 05/ 102132-Hamzi My04-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My04
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-06-05T10:21:33.442
7 Total acquisition time (min)	0.8799999999999999
8 Nucleus	1H

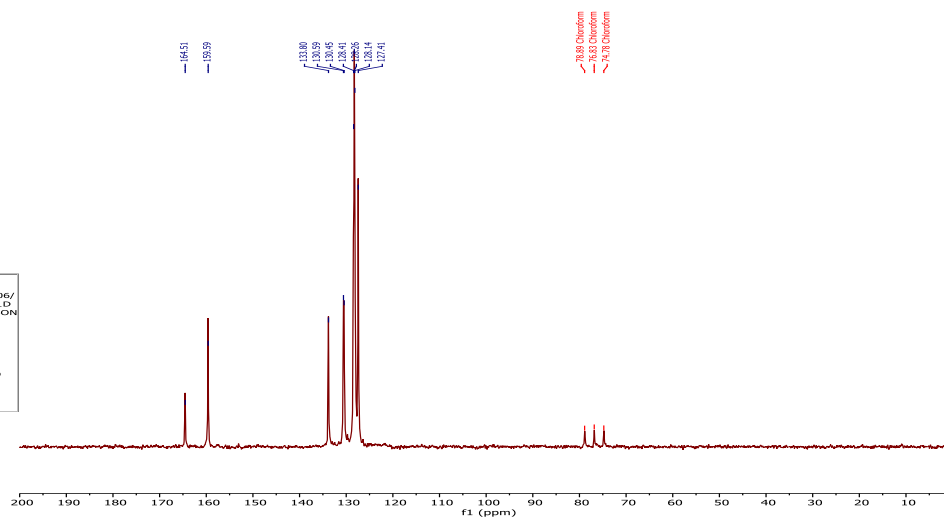


RMN <sup>13</sup>C

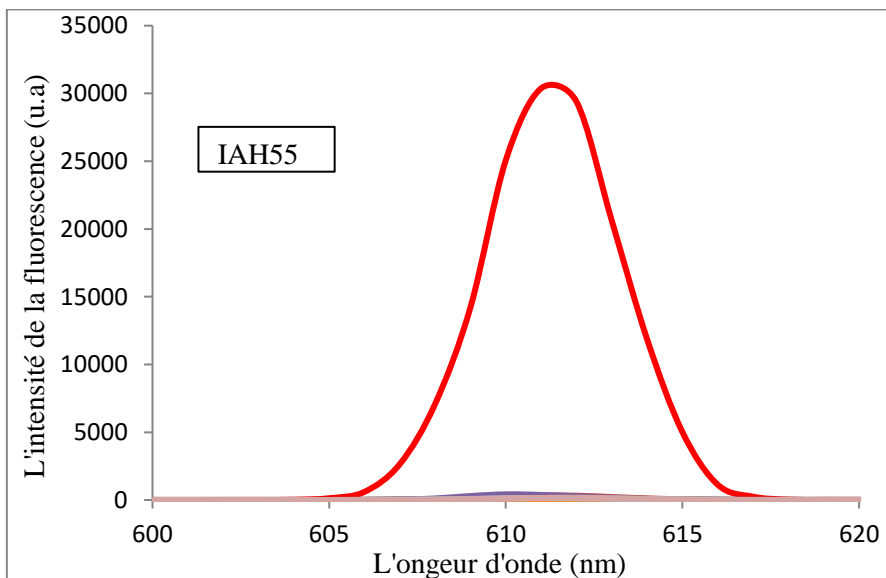
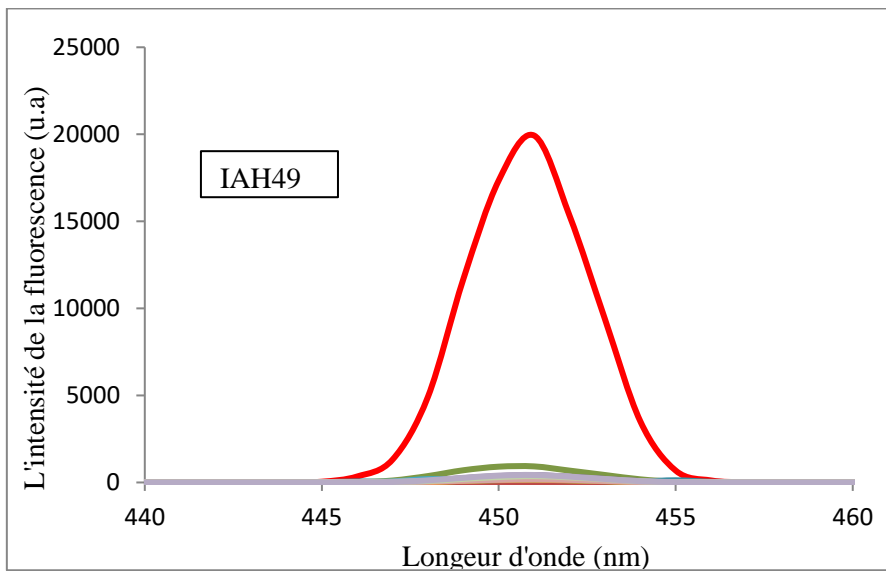
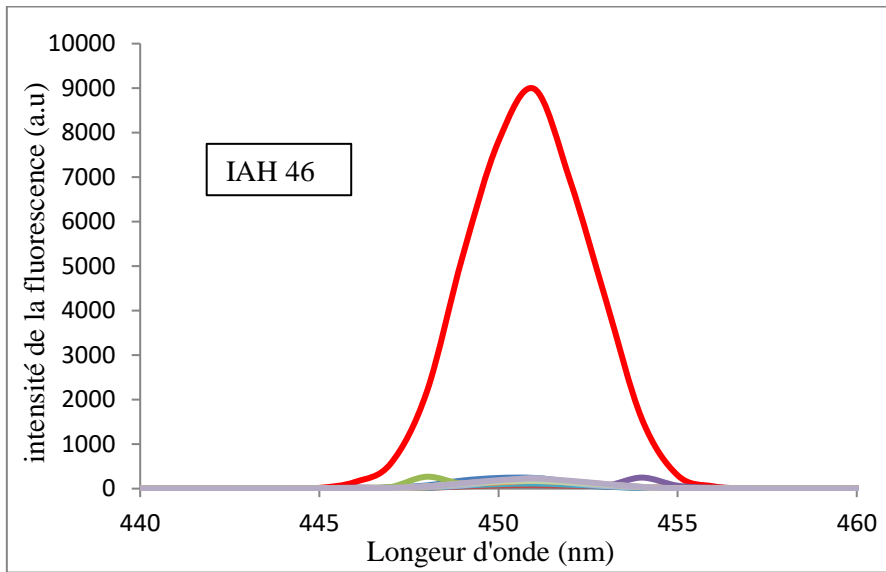


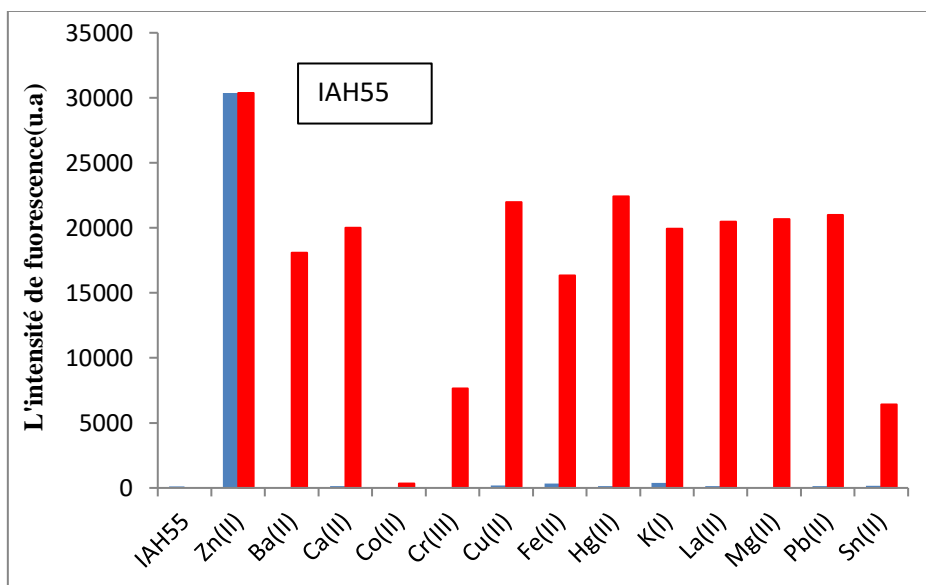
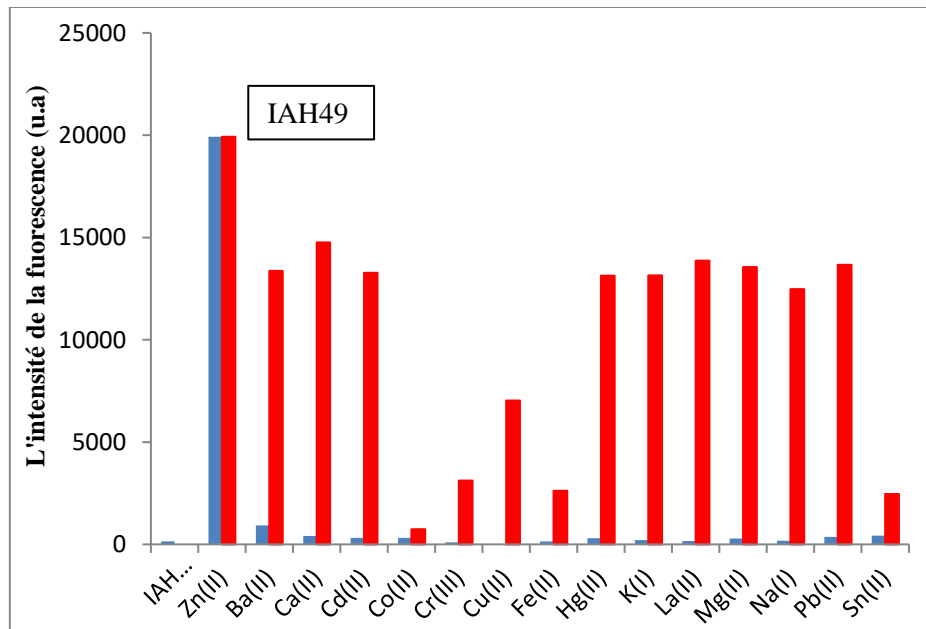
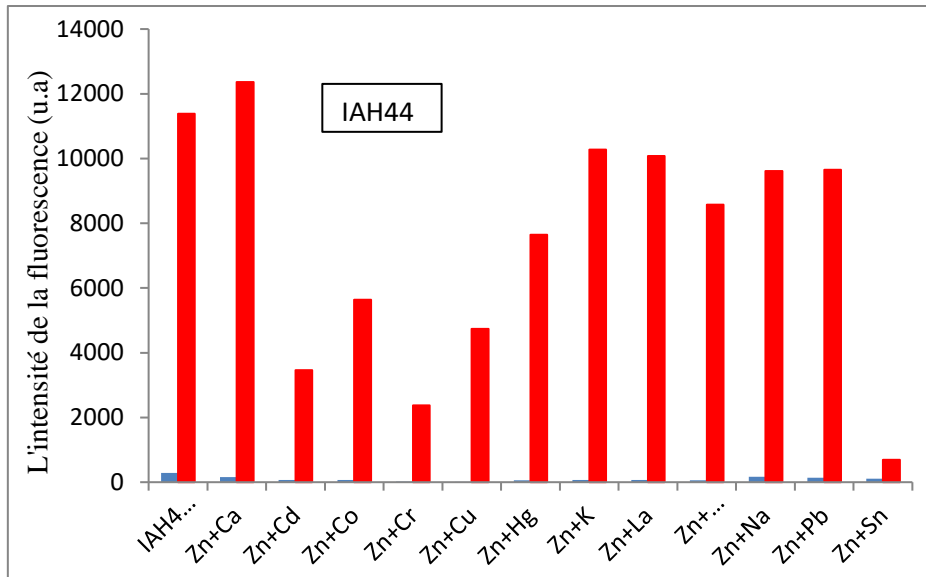
1D-13C-0-3

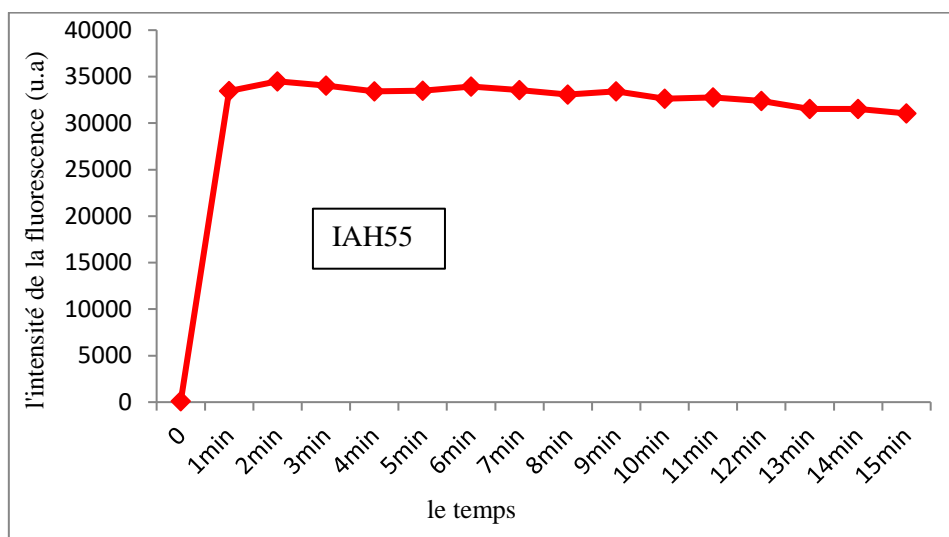
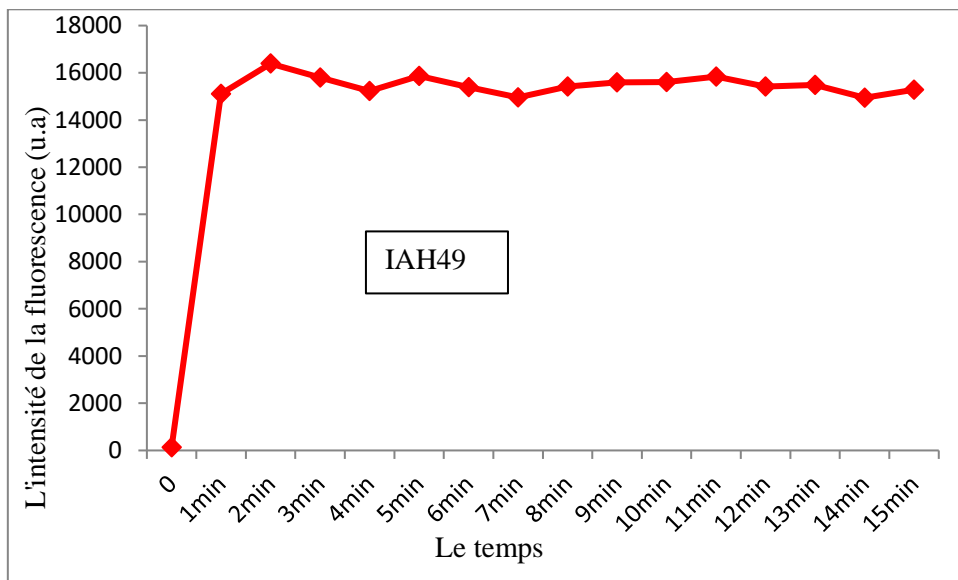
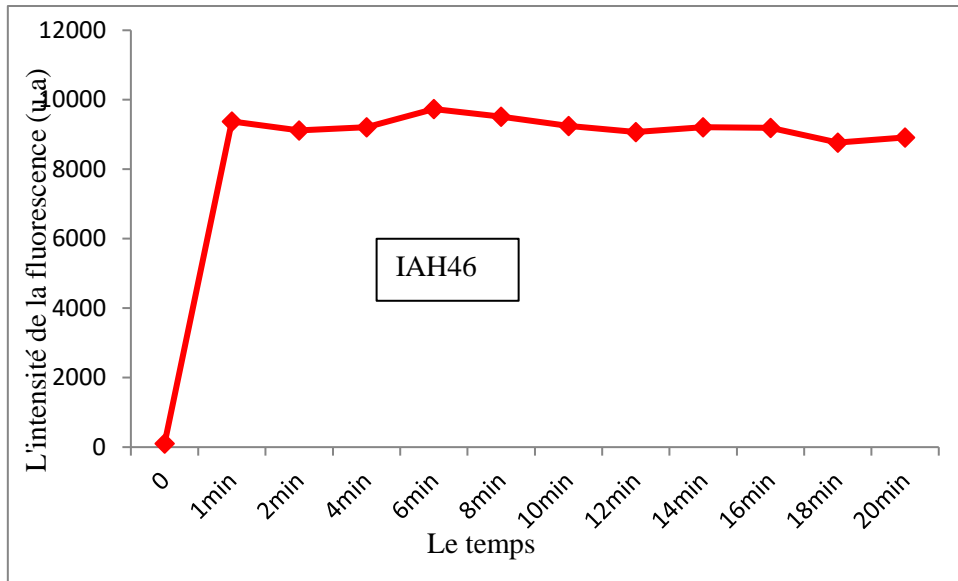
Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 07/ 080124-Hamzi My04-1D CARBON WALTZ-1D CARBON WALTZ/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Hamzi My04
5 Number of Scans	8368
6 Acquisition Date	2022-06-07T08:01:25.099
7 Total acquisition time (min)	418.40999999999997
8 Nucleus	13C











## Résumé

Les hydrazones constituent une classe importante de composés organiques, grâce à leur pouvoir complexant, ces derniers peuvent être utilisés comme capteurs fluorescents en vue de détecter des métaux.

Une série d'hydrazones a été préparée en faisant réagir le benzile di-hydrazone avec différents aldéhydes aromatiques.

Un test de complexation de divers benziles bis-hydrazones avec des métaux a été réalisé par contrôle de fluorescence.

**Mots clés :** hydrazone, pouvoir complexant, capteur fluorescent, benzile di-hydrazone, benzile bis-hydrazone.

## Abstract

Hydrazones are an important class of organic compounds, thanks to their complexing properties; they can be used as fluorescent sensors for metal detection.

A series of hydrazones were prepared by reacting benzil di-hydrazone with various aromatic aldehydes.

A complexation test of diverse benzyl bis-hydrazones with metals was performed by fluorescence monitoring.

**Keywords:** hydrazone, complexing power, fluorescent sensor, benzile di-hydrazone, benzile bis-hydrazone.

## ملخص

تشكل الهيدرازونات فئة مهمة من المركبات العضوية، وذلك بفضل قوتها المعقدة ، ويمكن استخدامها كمستشعرات الفلورسنت من أجل اكتشاف المعادن .

تم تحضير سلسلة من الهيدرازونات عن طريق تفاعل بنزيل دي هيدرازون مع الألدهيدات العطرية المختلفة .

تم إجراء اختبار معقد للعديد من بنزيلات ثنائي هيدرازون مع المعادن عن طريق التحكم الفلورسنت.

الكلمات المفتاحية :الهيدرازون ، القوة المركبة ، مستشعر الفلورسنت ، بنزيل دي هيدرازون بن زيل بيس هيدرازون .