



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

Mlle SIDI IKHLEF Yousra

Sur le thème

DEVELOPPEMENT DES CAPTEURS CHIMIQUES DERIVES DE CHROMONES POUR LA DETECTION DES METAUX

Soutenu publiquement le 09 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ZIANI-CHERIF	Professeur	Université de Tlemcen	Président
HOUCINE			
Mme HAMZI	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Imane			
Mme MERAD	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Nouria			
Mr DATOUSSAID	MCA	ESSAT	Examineur
Yazid			

Année universitaire 2024-2023

Dédicace

A ceux qui m'ont toujours soutenu et encouragé, mes professeures, mes collègues, mes amis
et les personnes qui m'ont aidé au long de mon parcours.

A ceux qui ont cru en moi, ma sœur mon frère, mes grand-mères, mes tantes et toute ma
famille.

A ceux qui ont rendu cette aventure possible, tous les chercheurs scientifiques, ceux qui ont
été ma source d'inspiration.

Je dédie ce travail avec toute ma gratitude à mes parents, qui m'ont encouragé, motivé et
inspiré pour poursuivre mes rêves.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à monsieur le professeur ZIANI-CHERIF Chewki le directeur du laboratoire, 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 et pour ses conseils avisés, sa patience et son soutien indéfectible tout au long de ce projet et sa disponibilité durant mon master, et sa confiance en moi qui m'a permis de me surpasser et de réaliser ce travail dont je suis fier.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à mon encadrante, Madame HAMZI Imane, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour sa gentillesse ses conseils et tout ses efforts fournis pour réussir ce projet

Je remercie également monsieur le professeur ZIANI-CHERIF HOUCINE pour avoir accepté de présider et de rapporter ce mémoire, et pour leurs précieux commentaires et suggestions.

Je voudrais, remercier madame MERAD NOURIA et monsieur DATOUSSAID YAZID pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je suis reconnaissant envers l'équipe du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen. Pour leur collaboration précieuse et leur contribution à ce travail.

Exprime mes profonds remerciements à tous mes enseignants.

Ce travail est le fruit d'une collaboration et d'un soutien précieux de la part de nombreuses personnes. Je leur suis sincèrement reconnaissant sans oublier mes collègues Mr SAIB Wanis Mr SSEMUGOOMA Solomon et Mlle BENLAZAR Kawthar,

Sommaire

Abréviation

Introduction générale

Introduction Générale 1

Chapitre I :Etude bibliographique..... 3

1. Introduction..... 4

2. Chemosensors : Définition et Principes de Fonctionnement 4

3. Chemosensors fluorescents et colorimétriques 5

4. Applications des Chemosensors pour les ions métalliques..... 6

5. Chemosensors Dérivés de Chromones et d'Hydrazones 6

6. Exemples de Chemosensors Dérivés de Chromones et d'Hydrazones 8

7. Conclusion..... 9

Chapitre II :Résultats et Discussions 11

1. Synthèse 12

1.1 Synthèse de 3-formylchromone 12

1.2. Synthèse des dérivés d'hydrazones (b, c et d)..... 14

1.3. Synthèse d'hydrazones dérivées de 3-formylchromone (SY14, SY16 et SY17)..... 15

2. Caractérisation..... 16

3. Évaluation des propriétés de détection des métaux par les dérivés chromone-hydrazones
par spectrofluorimétrie 18

4. Stabilité des complexes « SY-Ni(II) » dans le DMSO 21

5. Conclusion..... 23

Chapitre III : Partie Expérimentale 24

1. MATERIEL ET METHODES 25

1.1 Réactifs et Solvants..... 25

1.2 Matériel utilisé 25

2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX..... 26

2.2 Synthèse et caractérisation..... 26

2.2.1 Synthèse de 3-formylchromone 26

2.2.2 Synthèse de benzaldéhyde hydrazone..... 27

2.2.3 Synthèse de benzophénone hydrazone..... 28

2.2.4 Synthèse de benzile di-hydrazone (1,2dihydrazono-1,2-Diphenylethane) 29

2.2.5 Synthèse d'hydrazones dérivées de chromone..... 30

2.2.5.1 Synthèse de 3-((E)-(((E)-benzylidene) hydrazineylidene) méthyl) -4H-chromen-4-one	30
2.2.5.2 Synthèse de (e)-3-(((diphenmethylen)hydrazineylidene) methyl)-4h-chromen-4-one..	31
2.2.5.3 Synthèse de (e)-3-(((diphényle méthyl) hydrazine lydienne) méthyl) -4h-chromen-4-one	32
Conclusion Générale.....	34
Conclusion et Prespective	Erreur ! Signet non défini.

ANNEXES

Références bibliographies

Abréviation :

SAAF	Spectrométrie d'absorption atomique par flamme
SAAF-ET	Spectrométrie d'absorption atomique par électrothermie
ICP-OES	La spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif
RMN	Résonance magnétique nucléaire
IR	Infrarouge
EtOH	Ethanol
AcOEt	Acétate d'éthyle
Ar	Aromatique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
Cm	Centimètre
d	Doublet
dd	Doublet dédoublé
m	massive
DMSO	Diméthylsulfoxyde
g	Gramme
h	Heure
Hz	Hertz

Introduction générale

Introduction Générale

Dans le monde moderne, la détection précise et rapide de diverses substances chimiques est devenue cruciale dans des domaines variés tels que la surveillance environnementale, la sécurité alimentaire et le diagnostic médical. Les chemosensors, ou capteurs chimiques, sont indispensables dans cette quête car ils agissent comme des sentinelles moléculaires capables de reconnaître et de signaler la présence de substances spécifiques.

Les chemosensors sont des composés chimiques conçus pour subir une modification de leurs propriétés physiques ou chimiques en présence d'une cible moléculaire spécifique. Cette modification, souvent mesurable par des techniques spectroscopiques ou optiques, sert de signal indiquant la présence de la cible. Les chemosensors optiques, tels que les chemosensors fluorométriques et colorimétriques, offrent une alternative aux méthodes d'analyse traditionnelles, comme la spectrométrie d'absorption atomique par flamme (SAAF), la spectrométrie d'absorption atomique par électrothermie (SAAF-ET), la spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la voltammètre. Bien que les méthodes spectroscopiques soient très sensibles, elles nécessitent un équipement coûteux et techniquement complexe, ce qui limite leur accessibilité et leur applicabilité.

Les 'chemosensors' fluorométriques et colorimétriques conçus pour la détection des ions métalliques intègrent typiquement des bases de Schiff, pyridine, chromone, coumarine, pyrène, anthracène, rhodamine, naphthalène et quinoléine comme composants essentiels. Parmi les diverses molécules de détection, les hydrazones se distinguent par leurs avantages distincts, notamment une synthèse facile, des structures chimiques modulables et la capacité à former des complexes stables avec les ions métalliques, ce qui en fait d'excellentes candidates pour le développement des chemosensors optiques.

D'une part, les chromones, une classe de composés hétérocycliques aromatiques, possèdent des propriétés biologiques et optiques intéressantes, telles que la fluorescence, qui les rendent idéales pour la détection spectroscopique. Les hydrazones, d'autre part, sont des agents chélatants efficaces, capables de se lier aux métaux de manière sélective.

Par conséquent, les molécules obtenues grâce à la combinaison de chromones et d'hydrazones dans des structures 'chemosensors' sont censées être dotées d'une sensibilité élevée, d'une sélectivité remarquable et d'un faible coût de production. Ces caractéristiques feront des

‘chemosensors’ dérivés de chromones et d'hydrazones des outils précieux pour la détection de divers métaux, notamment les ions toxiques.

Objectifs de notre étude

Cette étude vise à synthétiser et à caractériser de nouveaux ‘chemosensors’ issus de chromone et d'hydrazones (**Figure 1**). Par la suite, les ligands synthétisés seront évalués pour leur aptitude à détecter des métaux spécifiques en utilisant la spectrométrie de fluorescence. L'objectif ultime est de développer des ‘chemosensors’ sensibles, sélectifs et abordables pour la détection de métaux d'intérêt dans des environnements pertinents.

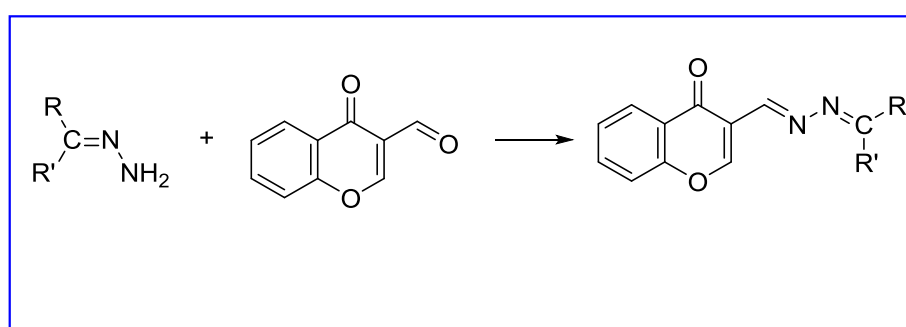


Figure 1. Synthèse des ligands dérivés de la 3-formyl-chromone et des hydrazones

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres distincts qui se complètent pour offrir une vision complète du sujet. Le premier chapitre présente une revue bibliographique détaillée sur la chimie des ‘chemosensors’. Il traite de leur définition, de leurs principes de fonctionnement, des avantages spécifiques des ‘chemosensors’ dérivés de chromones et d'hydrazones, de leurs diverses applications dans des domaines tels que l'environnement, l'industrie et la santé, ainsi que d'exemples concrets de ‘chemosensors’ issus de ces deux entités.

La deuxième partie expose en détail les résultats obtenus. Elle intègre la caractérisation spectroscopique des composés fabriqués, ainsi que les résultats de l'étude effectuée par spectrofluorimétrie.

Enfin, le troisième chapitre décrit les techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser ce travail, notamment les modes opératoires et l'appareillage employés.

Chapitre I :
Etude bibliographique

1. Introduction

Les métaux sont omniprésents dans notre environnement, jouant des rôles prépondérants dans de nombreux processus biologiques, industriels et environnementaux. ^[1] Cependant,

la présence excessive de certains métaux, tels que le plomb, le mercure ou le cadmium, peut avoir des répercussions nocives sur la santé humaine et l'écosystème ^[1]. Pour garantir la sécurité et la qualité de notre environnement, il est crucial de détecter de manière précise et sensible ces métaux. Les 'chemosensors', en tant que sondes moléculaires capables de détecter sélectivement des espèces chimiques spécifiques, offrent une approche prometteuse pour la détection des métaux. Ce chapitre aborde les 'chemosensors' dérivés de chromones et d'hydrazones, mettant en lumière leur potentiel dans la détection des métaux.

2. 'Chemosensors' : Définition et Principes de Fonctionnement

Les 'chemosensors' sont des entités moléculaires ou des matériaux qui réagissent de manière spécifique à la présence d'une cible chimique, en générant un signal mesurable. Ils jouent un rôle essentiel dans la détection et la quantification d'espèces chimiques, telles que les ions métalliques, les molécules organiques ou les biomolécules ^[2].

Le principe de fonctionnement des 'chemosensors' repose sur le fait que l'interaction entre le site de reconnaissance et l'analyte cible modifie les propriétés physiques ou chimiques du capteur. Par exemple, la formation d'un complexe entre un ion métallique et un ligand chélatant peut entraîner un changement de couleur ou une augmentation/diminution de l'intensité de fluorescence. Ces changements sont ensuite mesurés et quantifiés.

Les chemosensors offrent de nombreux avantages, tels qu'une grande sensibilité, une sélectivité élevée, une réponse rapide et une mise en œuvre simple. Ils permettent une détection en temps réel et in situ, ce qui les rend particulièrement utiles pour diverses applications de détection chimique.

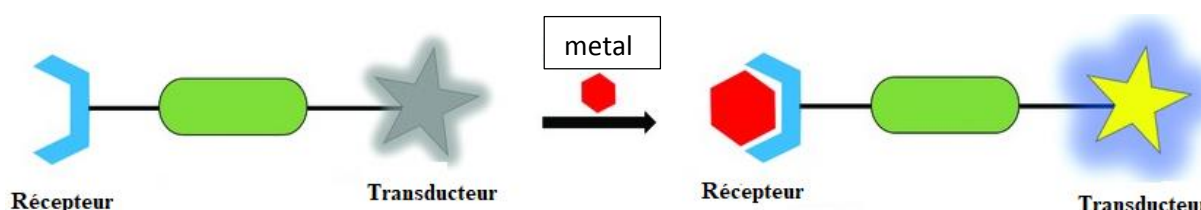


Figure 2 : Principe de fonctionnement du chemosensors.

3. 'Chemosensors' fluorescents et colorimétriques

Les 'chemosensors' fluorescents sont des molécules conçues pour détecter de manière sélective des espèces chimiques en produisant un signal de fluorescence détectable. Leur sensibilité élevée permet la détection de faibles concentrations d'analytes, tandis que leur sélectivité remarquable est obtenue grâce à la conception précise du site de reconnaissance. Ils peuvent fonctionner selon différents mécanismes, tels que les changements d'intensité de fluorescence ("Off-On" ou "On-Off").

Les 'chemosensors' colorimétriques sont des agents de détection qui induisent un changement de couleur visible à l'œil nu ou mesurable par spectrophotométrie en présence de l'analyte cible. Ces capteurs offrent l'avantage d'une détection simple et peu coûteuse, ne nécessitant pas d'équipement sophistiqué pour l'analyse.

Ces deux types de capteurs représentent deux approches complémentaires et offrent des solutions efficaces pour une gamme diversifiée d'applications de détection chimique. Ils contribuent ainsi à la surveillance, à l'analyse et au contrôle de divers environnements et processus.

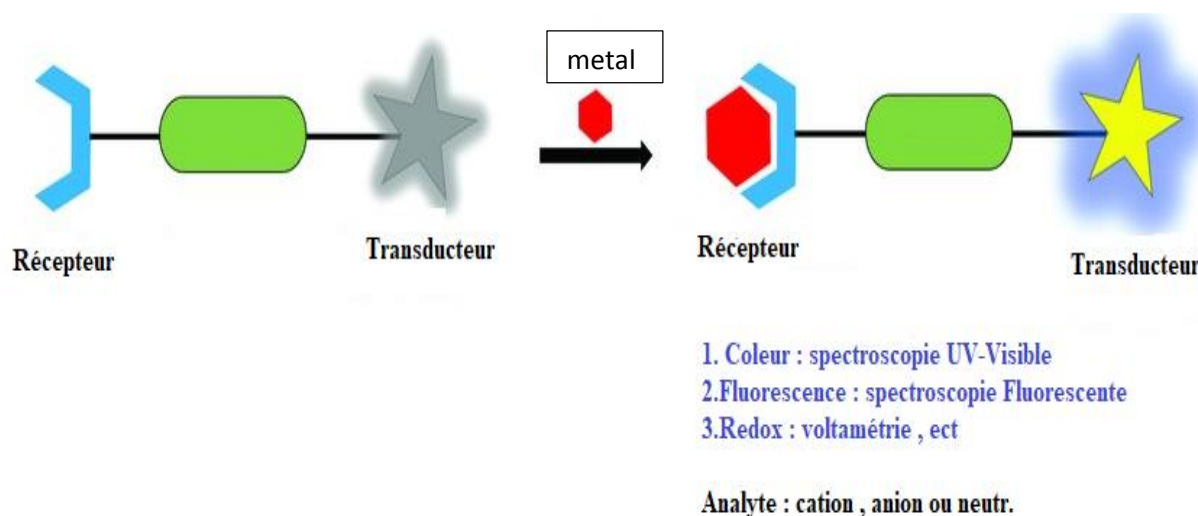


Figure 3 : Illustration schématique d'un chemosensor fluorescent et/ou colorimétrique.

Dans le contexte de la détection des métaux, les 'chemosensors' agissent en interagissant avec les ions métalliques, ce qui entraîne des changements détectables dans leurs propriétés physiques ou chimiques. Ces changements peuvent être exploités par différentes techniques de détection, telles que la colorimétrie (changement de couleur) ou la fluorimétrie (variation de fluorescence).

4. Applications des ‘Chemosensors’ pour les ions métalliques

Les applications des ‘chemosensors’ pour les ions métalliques sont variées et s’étendent à différents domaines, notamment l’environnement, l’industrie et la santé. Dans le domaine de l’environnement, ces capteurs sont utilisés pour la détection de métaux toxiques présents dans l’eau, les sols et les aliments, contribuant ainsi à la surveillance et à la prévention de la pollution [3]. Leur capacité à détecter ces métaux nocifs permet de garantir la sécurité des ressources naturelles et de l’environnement.

Dans le secteur industriel, les chemosensors pour les ions métalliques sont employés pour l’analyse de métaux précieux présents dans les minerais et les produits manufacturés. Leur utilisation facilite la récupération et le recyclage efficace de ces ressources précieuses, contribuant ainsi à une gestion plus durable des matières premières et des déchets industriels [4].

En médecine, ces capteurs jouent un rôle crucial dans le diagnostic des maladies liées à des déséquilibres métalliques dans le corps. Leur capacité à détecter précisément ces métaux dans les tissus et les fluides corporels permet un suivi précis de la santé des patients et une intervention précoce en cas de pathologies liées à ces métaux [5].

5. ‘Chemosensors’ Dérivés de Chromone et d’Hydrazones

Les chromones sont une classe de composés hétérocycliques qui présentent des propriétés biologiques et optiques intéressantes. Ils ont une forte absorption lumineuse dans le domaine de l’UV, ce qui en fait des candidats prometteurs pour l’élaboration de chemosensors fluorescents permettant de détecter les métaux [6].

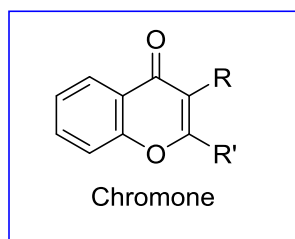


Figure 4 : Structure de chromones.

Les hydrazones, quant à elles, sont des groupements fonctionnels composés d’un azote lié à un carbone et à un autre azote. Grâce à leurs atomes d’azote donneurs d’électrons, les hydrazones sont capables de former des liaisons de coordination avec les ions métalliques, créant ainsi des

complexes stables. Cette propriété de coordinance confère aux hydrazones une grande sélectivité pour la détection spécifique des métaux ^[7]. **(Figure 5)**

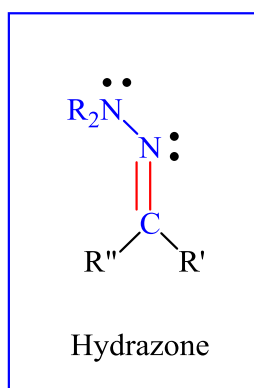


Figure 5 : *Structure des hydrazones.*

En combinant les avantages des chromones et des hydrazones, les chemosensors dérivés de ces deux entités offrent des performances exceptionnelles pour la détection des métaux.

De plus, les chemosensors dérivés de chromones et d'hydrazones présentent l'avantage d'une mise en œuvre relativement simple et d'un coût de production abordable. Cela en fait des outils attrayants pour une large gamme d'applications de détection des métaux.

En résumé, les chromones et les hydrazones, lorsqu'elles sont combinées dans la conception de chemosensors, offrent une synergie unique de propriétés optiques, de capacités chélatante et de facilité de mise en œuvre. Ces capteurs moléculaires émergent comme des solutions prometteuses pour relever les défis actuels de la détection sélective et sensible des métaux dans divers domaines.

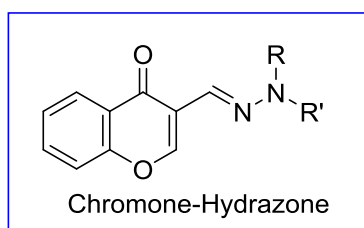


Figure 6 : *Structure des ligands dérivés de 3-formyl-chromone et des hydrazones.*

6. Exemples de 'Chemosensors' Dérivés de Chromones et d'Hydrazones

Une variété de chemosensors dérivés de chromones et d'hydrazones ont été développés et étudiés dans la littérature. Ces molécules présentent des structures variées et des mécanismes de détection spécifiques, adaptés à différents métaux et applications.

Par exemple, Tomer et al ^[8]. Ont rapporté un ligand N-acylhydrazone à base de chromone, (**Figure7**), synthétisé par condensation de la 3-formylchromone et de la pyrazine-2-carbohydrazide, qui a servi de 'chemosensor' colorimétrique pour la détection sélective des ions Cu (II) dans le méthanol. Lors de l'ajout d'ions Cu²⁺ à la solution de ce ligand, un changement de couleur instantané, d'incolore à jaune, a été observé, tandis que les autres ions métalliques n'ont montré aucun effet significatif. De plus, dans des échantillons d'eau réels, ce ligand a démontré son efficacité dans l'identification et la quantification des ions Cu²⁺.

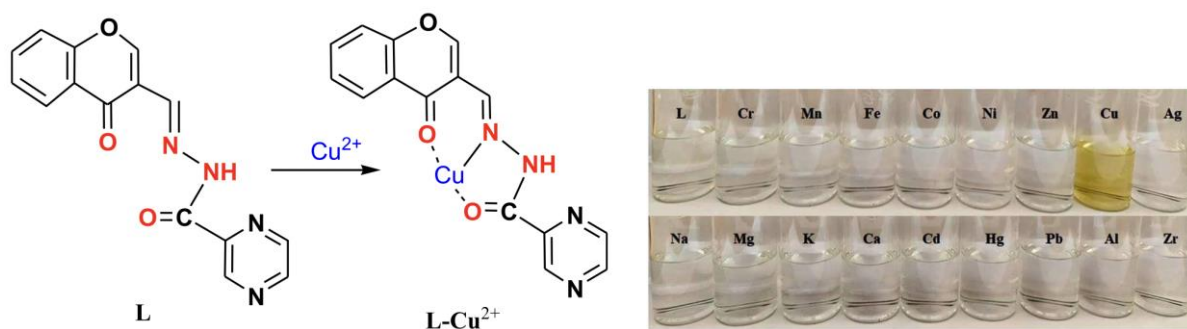


Figure 7

Li-Mei Liu et Zheng-yin Yang ont développé un nouveau ligand dérivé de la chromone ^[9]. Ce ligand a démontré la capacité de détecter Al³⁺ dans un mélange de solvants éthanol/eau (3 :1, v/v). Exposant une excellente sélectivité et une sensibilité accrue à Al³⁺ au milieu de divers ions métalliques, ce ligand a montré une augmentation spectaculaire de l'intensité de l'émission de fluorescence à 508 nm après l'ajout d'un équivalent de Al³⁺. L'application de bandes de test a permis de valider l'utilité pratique de ce 'chemosensor'.

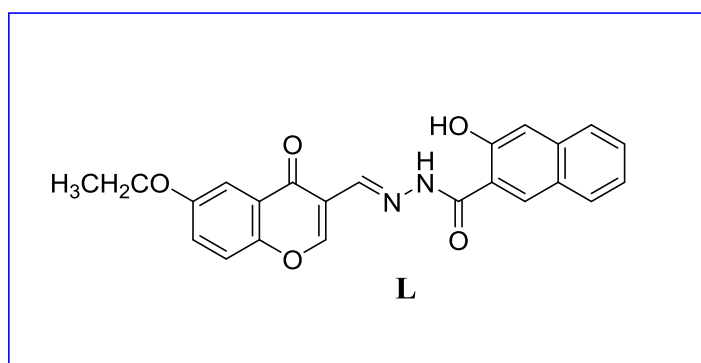


Figure 8

Long Fan et ses collaborateurs ont rapporté un nouveau ligand à base de N-acylhydrazone avec un groupe chromone, conçu pour la détection des ions Al(III) dans l'éthanol [83] ^[10]. Initialement incolore, le chemosensors a présenté une fluorescence jaune-vert à l'ajout d'ions Al(III). Cependant, l'ajout d'autres ions métalliques, tels que Ba²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, In³⁺, Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, K⁺, Ga³⁺ et Ag⁺, n'a pas entraîné de changement de couleur significatif.

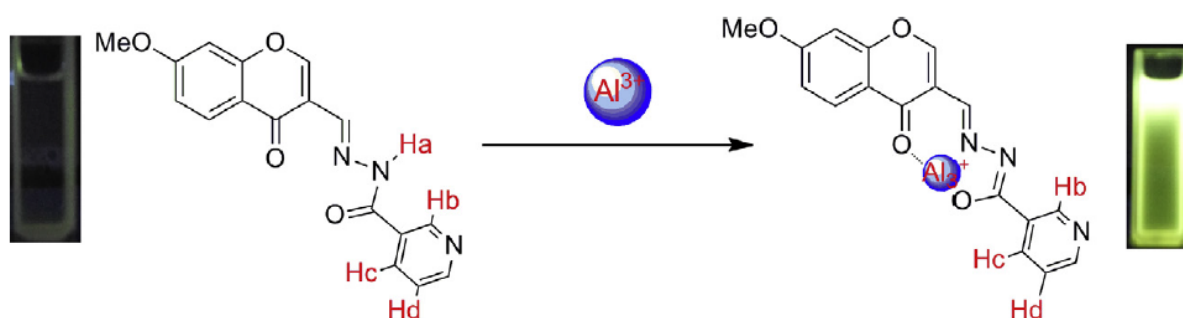


Figure 9

Le chromone et ses dérivés peuvent présenter des propriétés biologiques variées, allant des antiviraux aux anti-allergènes en passant par des hypotenseurs, des antitumoraux, des neuroprotecteurs, des relaxants musculaires, des anti-inflammatoires, et aussi inhibiteurs d' α -glucosidases. Voici un exemple d'inhibiteurs de diabète, comme le montre la figure ci-dessous.

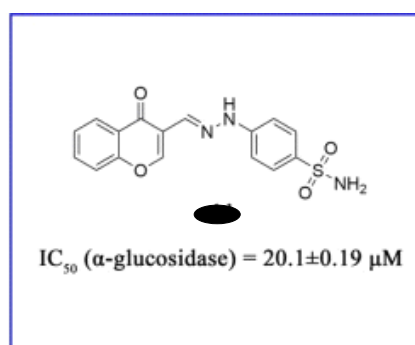


Figure 10 : structure d'inhibiteurs de diabète dérivé de chromone.

7. Conclusion

En conclusion, les chemosensors issus de chromones et d'hydrazones offrent des perspectives prometteuses pour la détection des métaux, grâce à leurs propriétés structurales et à leur polyvalence d'application. Leur sensibilité élevée, leur sélectivité remarquable et leur facilité

d'utilisation en font des outils précieux pour la surveillance environnementale, l'analyse industrielle et le diagnostic médical. Cependant, des défis subsistent, tels que l'amélioration des performances et l'adaptation à des conditions de terrain. Le prochain chapitre explorera la synthèse et l'évaluation de nouveaux chémosenseurs dérivés de 3-formyl-chromone et d'hydrazones, visant à préparer de nouveaux ligands pour la détection des métaux et à ouvrir de nouvelles perspectives dans ce domaine de recherche en constante évolution.

Chapitre II :

Résultats et Discussions

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, qui vise à développer et à caractériser des ‘chemosensors’ dérivés de 3-formyl-chromone et d'hydrazones pour la détection sélective des métaux. Plus précisément, le projet s'est focalisé sur les objectifs suivants :

- Élaborer de nouveaux chemosensors dérivés de chromones et d'hydrazones.
- Caractériser les propriétés structurales des chemosensors synthétisés par différentes techniques spectroscopiques.
- Évaluer les performances des chemosensors synthétisés pour détecter les métaux par spectrofluorimétrie.

1. Synthèse

Nous avons élaboré une synthèse d'une série de chromon-hydrazones (SY14, SY16 et SY17), via une réaction de condensation entre le 3-formylchromone et l'hydrazone, dérivée du benzaldéhyde, de la benzophénone et du benzil (**Schéma 1**).

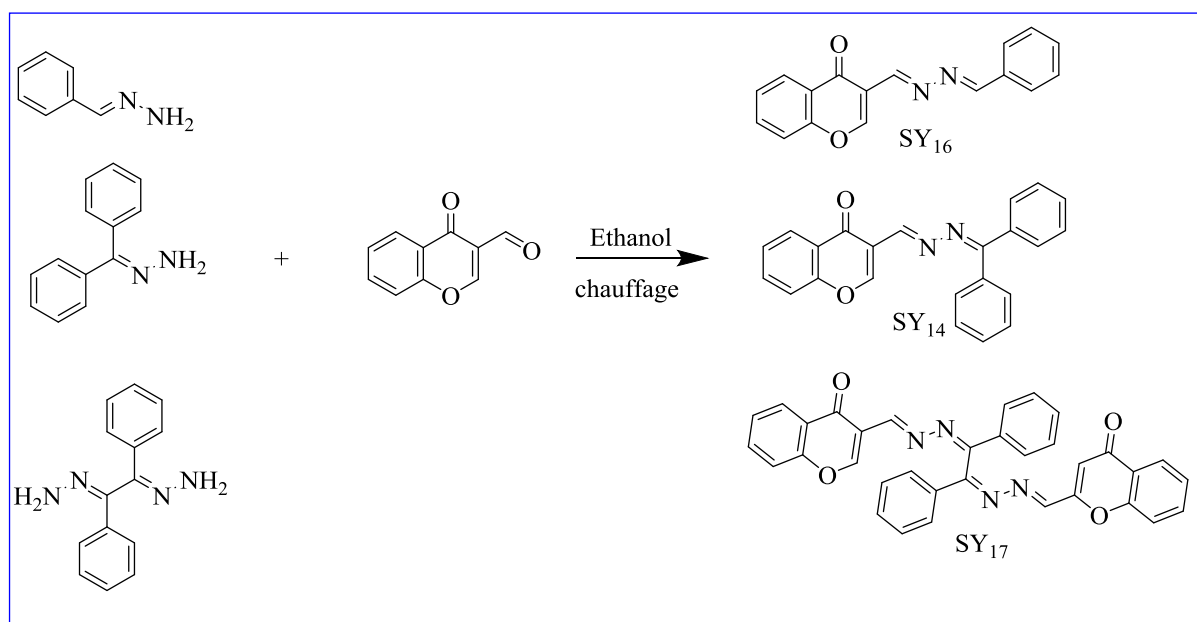


Schéma 1

1.1 Synthèse de 3-formylchromone

La synthèse du 3-formylchromone (A) a été réalisée via la réaction de formylation de Vilsmeier-Haack, en utilisant la 2-hydroxyacétophénone en présence POCl_3 dans le DMF à reflux pendant 13 h, après purification un rendement de 74 % a été obtenu (**Schéma 2**).

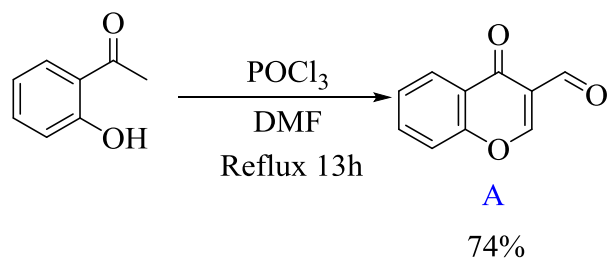
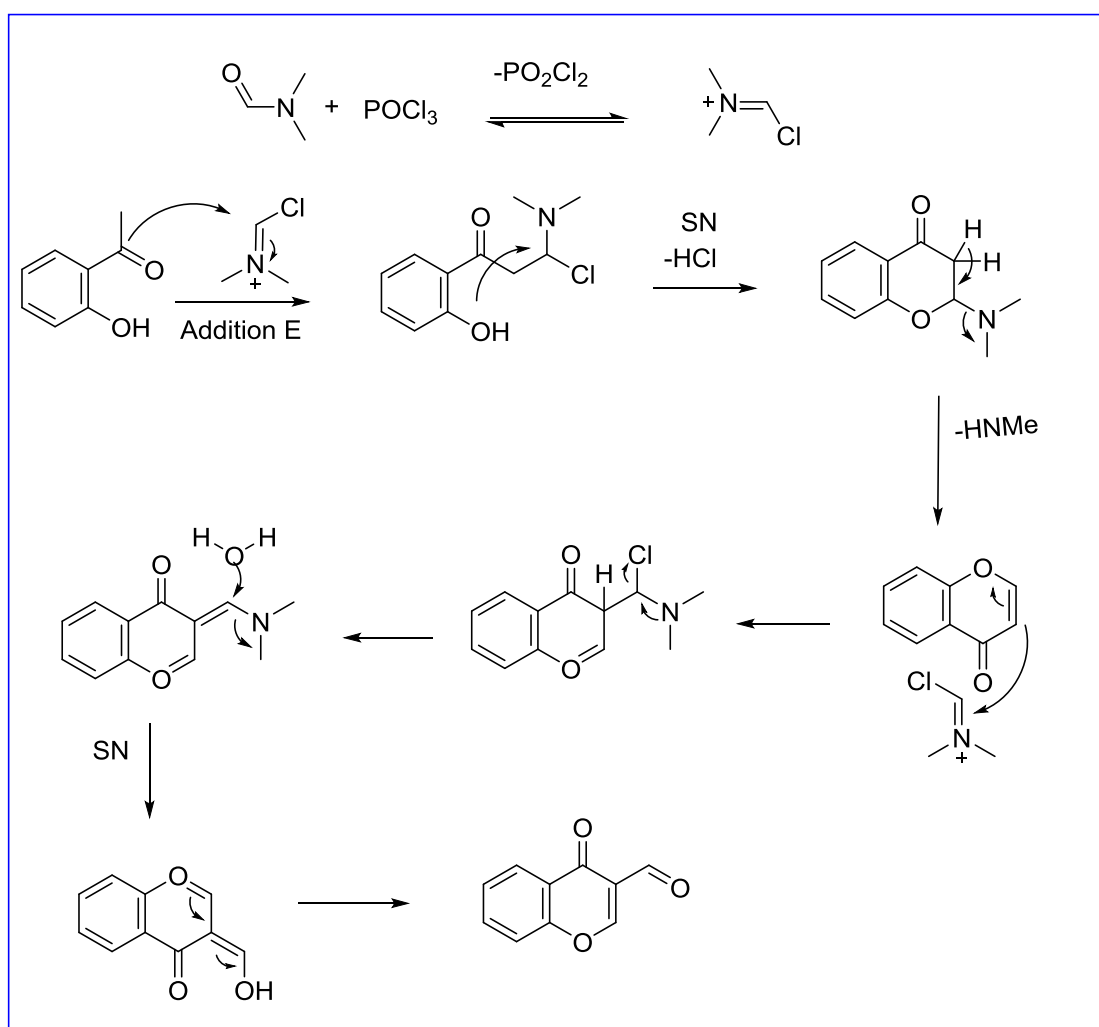


Schéma 2

Mécanisme :



l'addition électrophile de sel suite à une substitution nucléophile intramoléculaire, après une élimination de groupe partant $\text{HN}(\text{Me})_2$, et enfin la formylation de Vils Meier Haack.

1.2. Synthèse des dérivés d'hydrazones (b, c et d)

Les hydrazones B et C, ont été préparés via une réaction de condensation entre le benzaldéhyde ou la benzophénone en présence d'un excès d'hydrazine, dans l'éthanol à reflux, après une purification un rendement de 74 % de la benzylidenehydrazine (B) et 90 % de la (diphenylmethylene)-hydrazine (C) ont été obtenus. (Schéma 3)

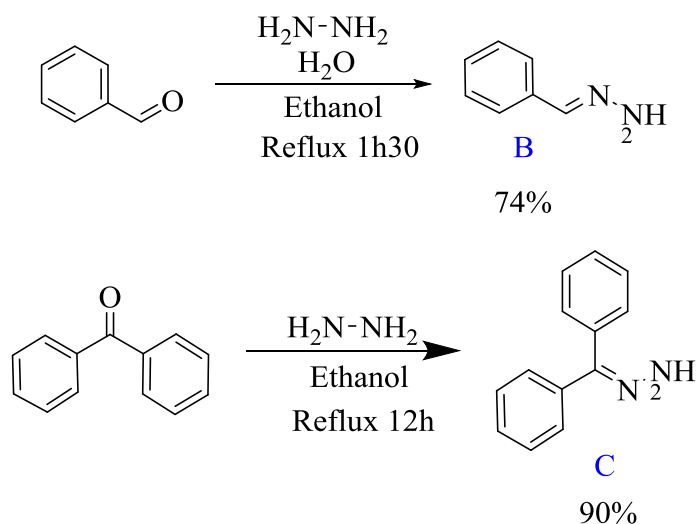


Schéma 3

La synthèse de la 1,2-dihydrazineylidene-1,2-diphenylethane (D) a été réalisée dans l'éthylène glycol comme solvant à reflux pendant 3h, en présence du benzil et un excès d'hydrazine. Après purification un rendement de 99 % a été obtenu (Schéma 4)

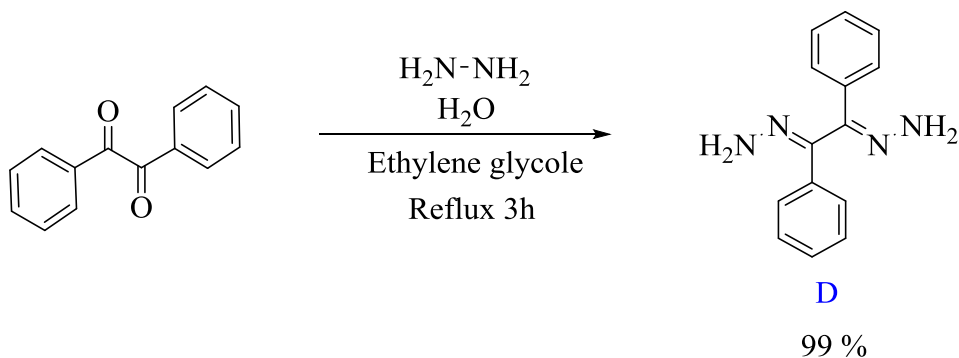


Schéma 4

1.3. Synthèse de ‘chemosensors’ dérivés d'hydrazones et de 3-formylchromone (SY14, SY16 et SY17)

Pour accéder aux différentes molécules cible dérivés de chromone (SY14, SY16 et SY17), la condensation entre 3-formylchromone et les différentes hydrazones conduit à des différentes bis-imines, après 5 h de reflux dans l'éthanol, avec un rendement de (SY14, SY16 et SY17) de 35% ,53%, et 46 % respectivement. (**Schéma 5**)

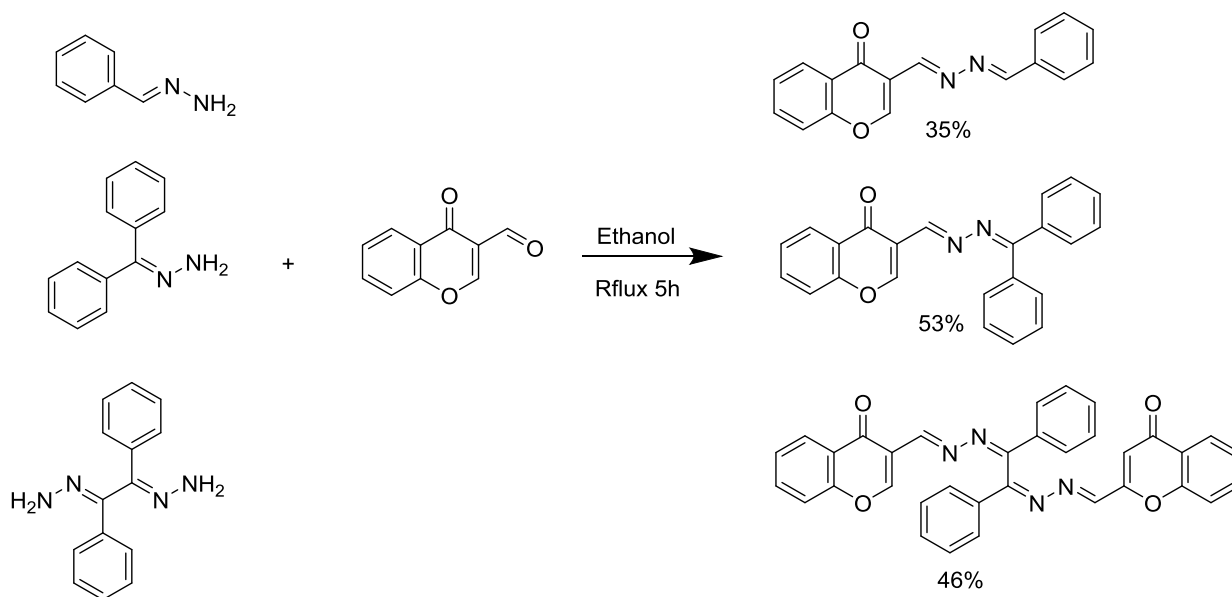


Schéma 5

Mécanisme :

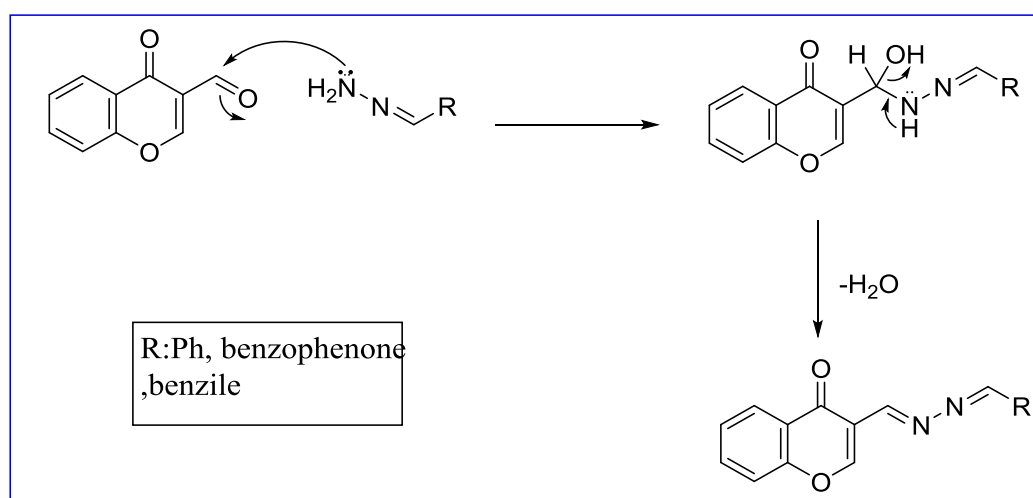


Schéma 6. *mécanisme réactionnel pour la synthèse des chromon-hydrazone*

Le processus réactionnel est une réaction de formation d'hydrazone classique, qui s'effectue par l'attaque de l'azote d'un NH_2 libre sur le carbone électrophile d'un aldéhyde. Cette attaque forme un hémiaminal intermédiaire, qui se déshydrate spontanément pour donner l'hydrazone souhaitée.

2. Caractérisation

La structure des ligands a été vérifiée par des analyses spectroscopiques IR et RMN (^1H et ^{13}C). Les spectres obtenus correspondent aux structures proposées pour les ligands.

IR

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) des chromone-hydrzones (SY14, SY16 et SY17) a confirmé les structures proposées. Les principales bandes caractéristiques observées dans les spectres IR sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 les fréquences d'absorption IR des composé SY14, SY16, SY17 :

Composé	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1}	$\nu(-\text{C}=\text{N})$ cm^{-1}	$\nu(-\text{CH})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm^{-1}	$\nu(=\text{CH})$ cm^{-1}	$(\text{C}-\text{O})$ cm^{-1}
SY14	1650	1608	3050	1464	698-801	911-1221
SY16	1663	1609	3085	1460	692-803	916-1227
SY17	1656	1605	3058	1463	690-802	933-1227

La figure 11 présente un exemple d'un spectre IR du composé SY14 :

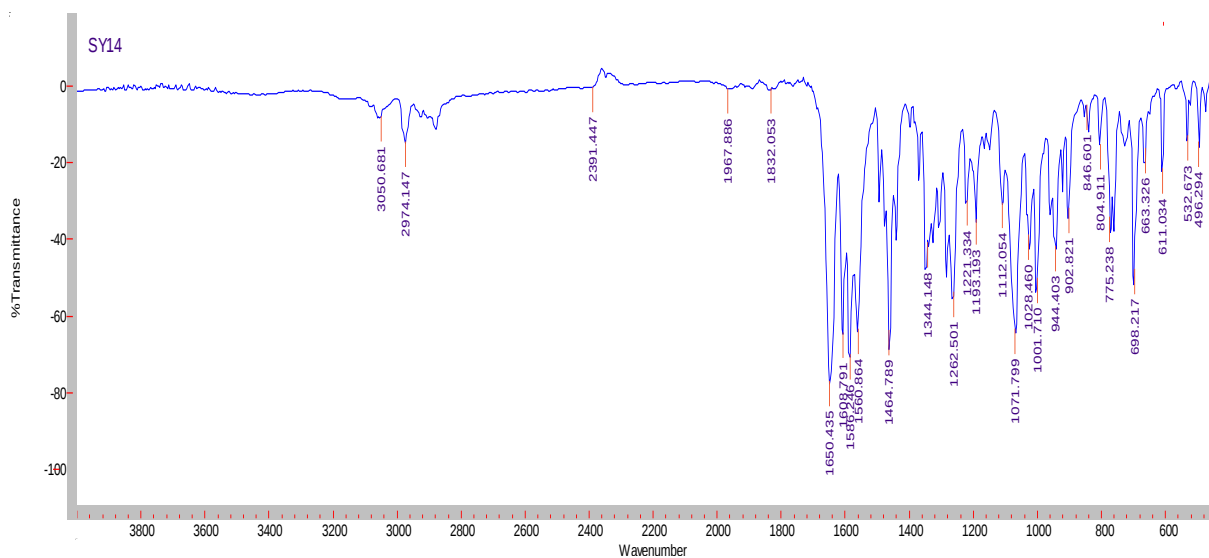


Figure 11

RMN ^1H

Les composés (SY14, SY16 et SY17) ont été analysés par la RMN ^1H dans le CDCl_3 , montrant les signaux caractéristiques.

On donne à titre d'exemple de spectre RMN ^1H du (e)-3-(((diphényle méthyl) hydrazine lydienne) méthyl) -4h-chromen-4-one (SY17) :

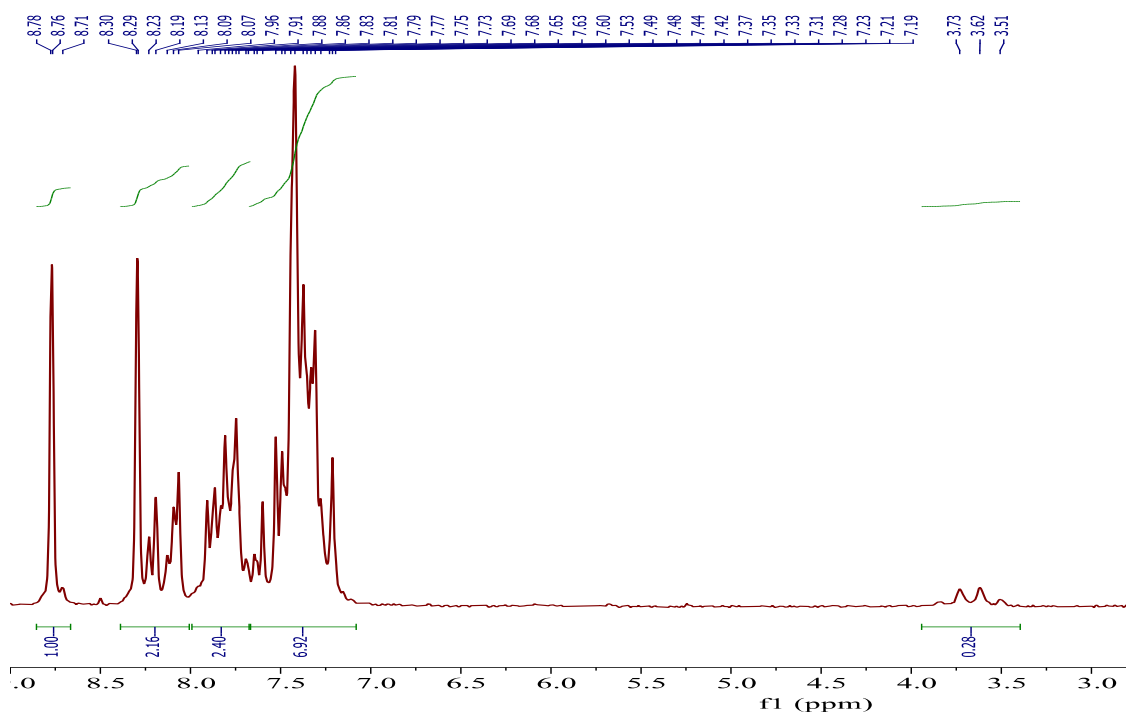


Figure 12

3. Évaluation des propriétés de détection des métaux par les dérivés chromone-hydrazones par spectrofluorimétrie

Dans cette section, nous exposons les résultats d'une étude menée par spectrofluorométrie sur les propriétés de complexation d'une série de chromone-hydrazones (SY14, SY16 et SY17) vis-à-vis d'une gamme de cations. Ce travail consiste en une étude préliminaire de la capacité de détection et de la sélectivité des molécules préparées vis-à-vis d'une large gamme de métaux. Nous examinons également la sélectivité de ces ligands envers ces ions ainsi que la stabilité et la durabilité des complexes formés.

Les spectres d'émission des ligands SY14, SY16 et SY17 (**Figure 13**) dans le DMSO ont été enregistrés entre 200 et 700 nm, avec des longueurs d'ondes d'excitation à 450 nm.

D'après la figure 12, on observe que chaque ligand présente une unique bande d'émission maximale située précisément à 451 nm pour les trois composés. Par comparaison, SY16 exhibe l'intensité de fluorescence la plus élevée, tandis que SY17 présente l'intensité de fluorescence la plus faible. Cette différence pourrait s'expliquer par la conjugaison étendue au sein de la molécule bis-hydrazone SY17, impliquant une délocalisation de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule. Cependant, les trois ligands sont considérés comme faiblement fluorescents.

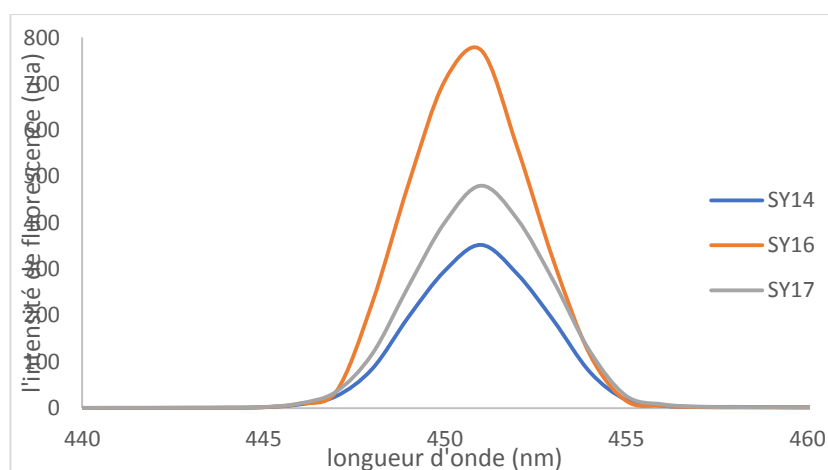


Figure 13. Spectres d'émission des ligands SY14, SY16 et SY17 dans le DMSO à une concentration $C=10^{-5}$ M

Dans le cadre de l'évaluation des ligands SY14, SY16 et SY17 comme chemosensors fluorescents, une étude approfondie de leur sélectivité a été réalisée. Cette étude a impliqué l'analyse des spectres de fluorescence des ligands en présence d'une gamme de 17 cations

métalliques : Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ln^{3+} , K^{+} , Na^{+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}

L'interaction entre un ligand et un cation a été évaluée en ajoutant 10 équivalents du cation à une solution du ligand et en analysant les spectres d'émission de fluorescence obtenus. Cette analyse a révélé une modification spectrale caractéristique pour chaque expérience, dépendant à la fois du ligand utilisé et du type de cation ajouté.

Les spectres de fluorescence des ligands SY libres présentaient une faible émission de fluorescence. Cependant, après l'ajout de Ni^{2+} , les ligands SY ont montré une augmentation significative de la fluorescence à 451 nm (λ excitation = 450 nm). Comme le montrent les figures (**Figures 14, 15 et 16**), seul le cation Ni^{2+} a provoqué une réponse d'activation ("turn-on") de la fluorescence. En revanche, dans les mêmes conditions, les autres ions métalliques testés n'ont montré aucune augmentation notable de la fluorescence.

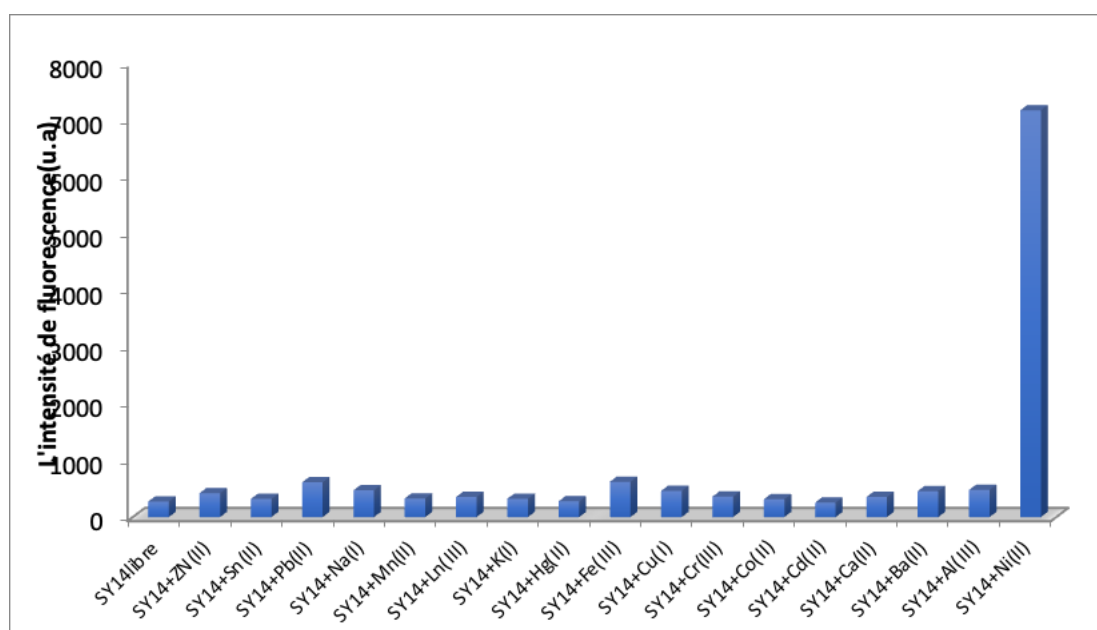


Fig. 14. Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de SY14 à 451 nm

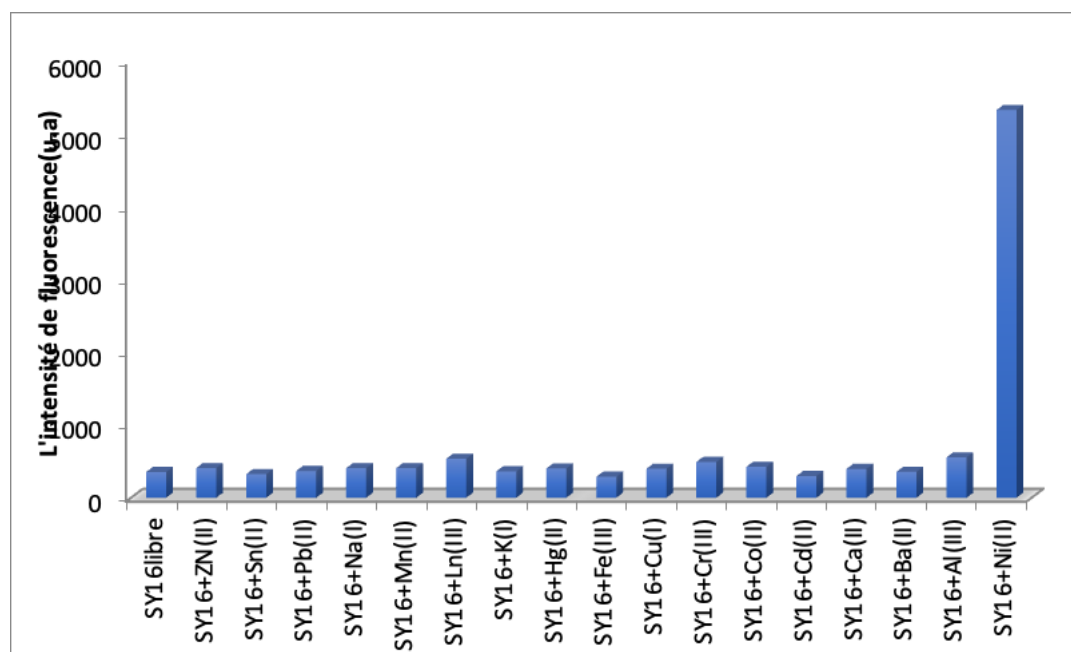


Fig. 15. Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de SY16 à 451 nm

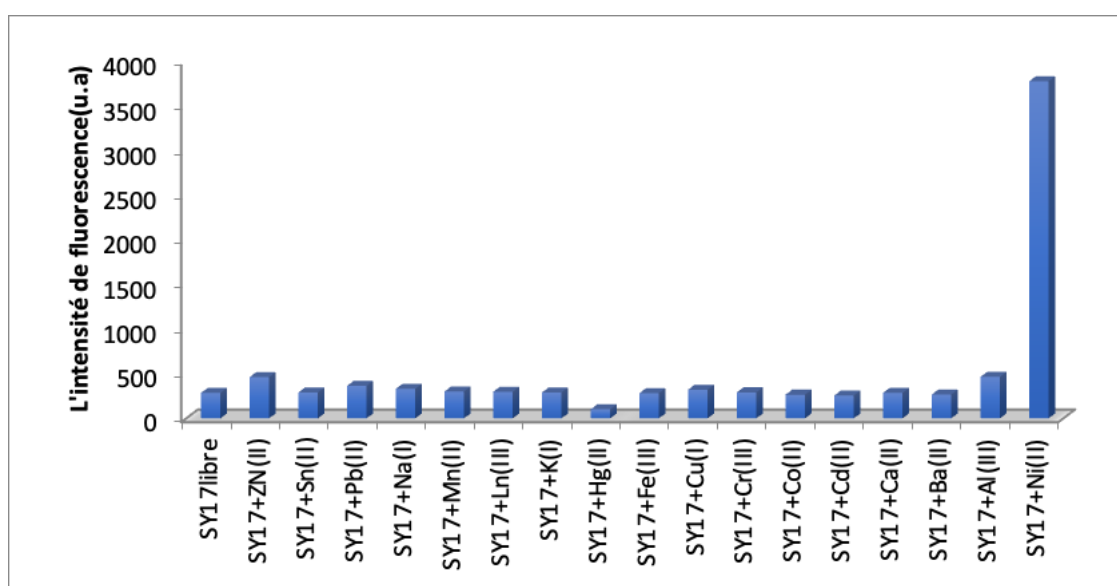


Fig. 16. Effet des différents cations métalliques sur l'intensité d'émission de SY17 à 451 nm

D'après l'analyse des spectres d'émission obtenus après interaction des ligands avec les différents cations, une affinité et une sélectivité remarquables envers le cation Ni^{2+} sont observées pour tous les ligands. L'augmentation nette de l'intensité de fluorescence des ligands SY peut être expliquée en considérant le transfert d'électron photo-induit (PET) dans la sonde

moléculaire conçue. Ce transfert d'électron est facilité par le groupe fonctionnel à double liaison C=N. La présence d'une paire d'électrons sur l'azote entraîne une extinction efficace de l'intensité de fluorescence de SY dans son état éteint. Lorsqu'il interagit avec des ions Ni^{2+} , ce transfert d'électron photo-induit (PET) semble être bloqué, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité de fluorescence. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [11]. L'augmentation de l'intensité de fluorescence peut également être attribuée à la suppression de l'isomérisation de la double liaison C=N [12] dans l'état excité lorsque la complexation se produit avec les ions Ni^{2+} . De plus, la complexation de Ni^{2+} avec SY conduit à une structure plus rigide et produit un effet de détection de fluorescence améliorée par chélation, ce qui entraîne une forte augmentation de la fluorescence.

4. Stabilité des complexes « SY-Ni(II) » dans le DMSO

Afin d'évaluer la stabilité des chemosensors SY, la solution du complexe SY-Ni(II) a été conservée et sa fluorescence mesurée à intervalles de temps réguliers.

Comme le montrent les Figures 17, 18 et 19, une diminution de l'intensité de fluorescence a été observée pour les complexes SY14-Ni(II), SY16-Ni(II) et SY17-Ni(II) dans le DMSO. Cependant, dans tous les cas, les complexes conservent leur propriété fluorescente. L'intensité de fluorescence n'atteint son équilibre qu'après 14 minutes pour SY14-Ni(II), et après 12 minutes pour SY16-Ni(II) et SY17-Ni(II).

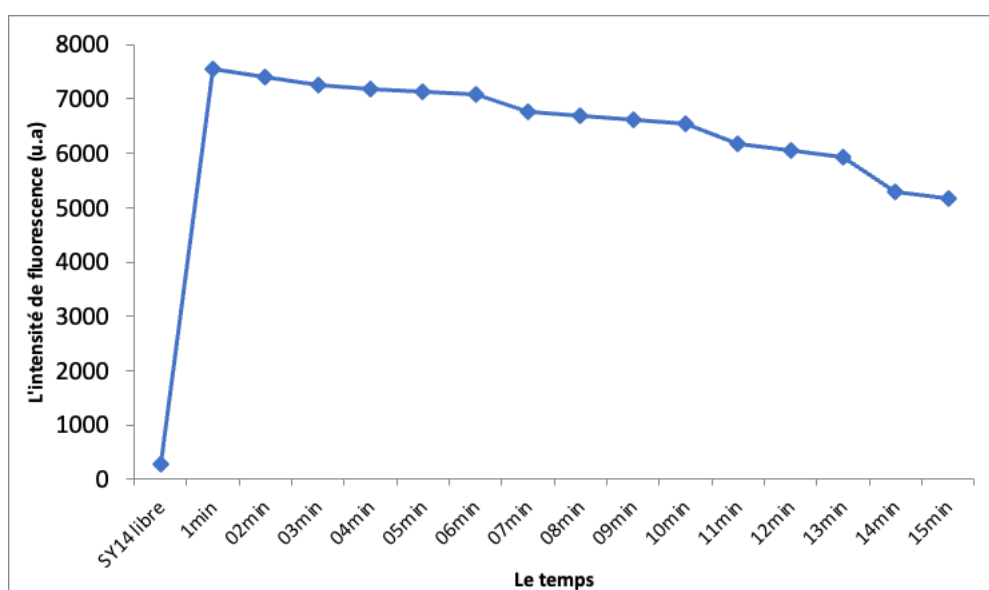


Fig. 17. Intensités de fluorescence du complexe SY14- Ni^{2+} dans le DMSO à différents intervalles de temps

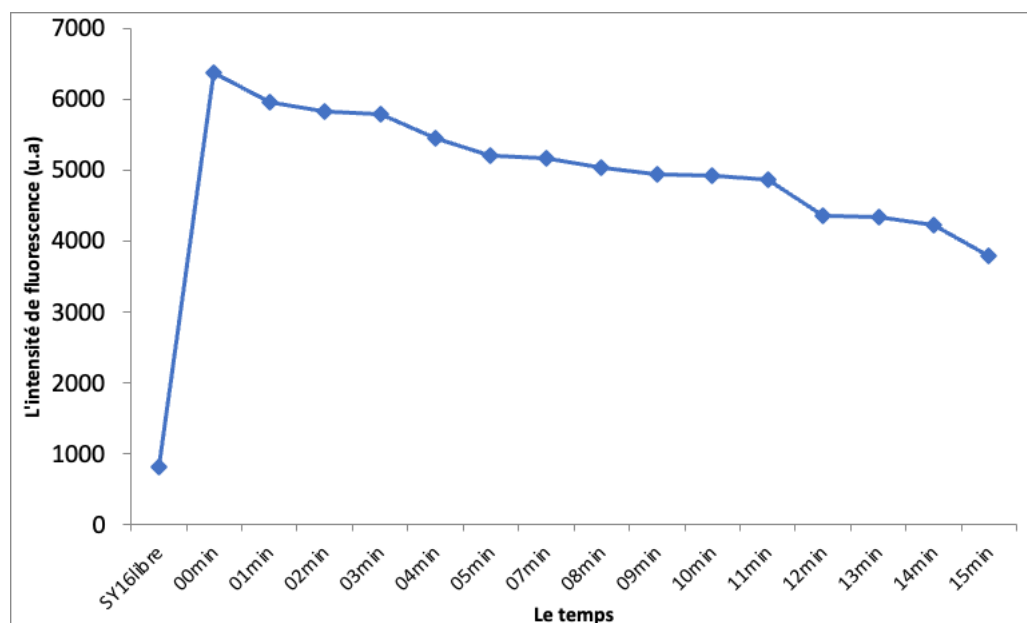


Fig. 18. Intensités de fluorescence du complexe SY16-Ni²⁺ dans le DMSO à différents intervalles de temps

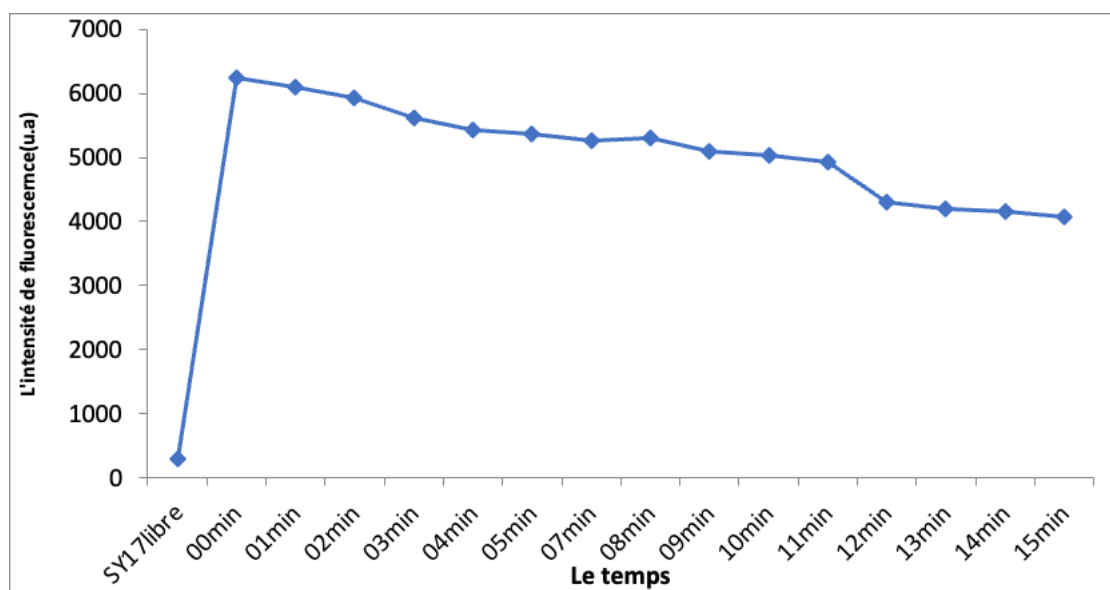


Fig. 19. Intensités de fluorescence du complexe SY17-Ni²⁺ dans le DMSO à différents intervalles de temps

5. Conclusion

Cette étude préliminaire met en lumière le potentiel prometteur des ligands dérivés de la 3-formylchromone et des hydrazones en tant que chemosensors efficaces. L'affinité remarquable de ces molécules pour les cations Ni^{2+} , associée à leurs excellentes propriétés de fluorescence, en fait des outils précieux pour la détection sélective du nickel. Dans l'ensemble, cette étude fournit une base solide pour le développement et l'application ultérieurs des dérivés de la 3-formylchromone et des hydrazones en tant que chemosensors sélectifs et sensibles pour la détection du nickel.

Chapitre III :
Partie Expérimentale

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.

- Ethanol
- Ether di éthylique
- Ether de pétrole
- Acétate d'éthyle
- DMF
- Trichlorure de phosphore POCl_3
- Acétone
- Benzil
- Hydrazine 80% et hydrazine 30%
- Benzophénone
- Benzaldéhyde
- 2-hydroxy acétophénone

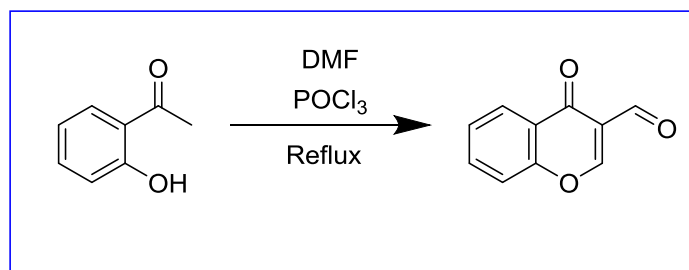
1.2 Matériel utilisé

- 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.
- Système de filtration sous vide
- Evaporateur rotatif
- Lampe UV Vilber Lourmat

2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

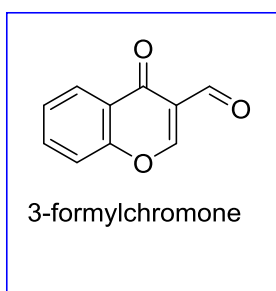
2.2 Synthèse et caractérisation

2.2.1 Synthèse de 3-formylchromone



Dans un ballon bi colle de 250 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduit 80mL de DMF et 80mL de POCl₃ à 0° après 30 min l'ajout de (12,03mL ; 0,1mole) de 2-hydroxy acétophénone, Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 13h, la réaction a été suivie par CCM, une la réaction se termine en versant 500mL d'eau glacé, un solide orange a été formé. Ce dernier a été filtré et lavé avec l'eau froid ensuite séché à l'air libre.

SY11: 3-formylchromone



Formule : C₁₀H₆O₃

Masse Molaire : 174,155 g/mol

Aspect : solide orange

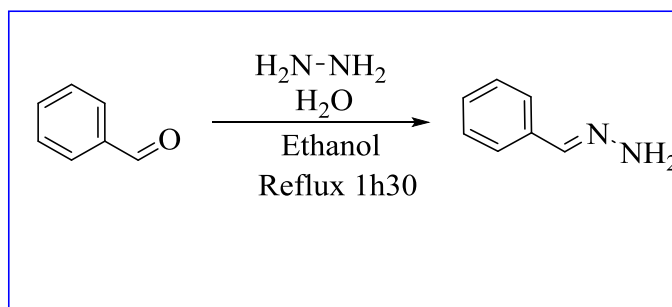
Masse : 18,6g

Rendement : 74%

R f : 0,73 éther de pétrole /AcOEt :50 /50)

IR (cm⁻¹) : 3042 (-C-H) ; 1702 (C=O) ; 1511-1702 (C=C) ar ; 684-778 (Ar di substitue 4H adjacent). ; 847-1304 (C-O)

2.2.2 Synthèse de benzaldéhyde hydrazone

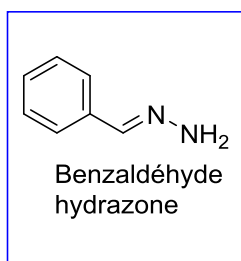


Mode Opérateur :

Dans un ballon monocolé de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduits (10,2 mL ; 0,1 mole) de benzaldéhyde, 6 mL d'éthylène glycol et (9,60 mL ; 0,3 moles) d'hydrazine hydratée 80%. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 1 h 30 min, la réaction a été suivie par CCM. Après refroidissement du mélange réactionnel on fait l'extraction liquide-liquide avec 25 mL d'eau distillée et 25 mL de DCM, après l'évaporation un sirop jaune marron a été formé.

Résultats :

SY04 : benzaldéhyde hydrazone



Formule : $C_7H_8N_2$

Masse Molaire : 120,15 g/mol

Aspect : sirop jaune marron

Masse : 7,79 g

Rendement : 73%

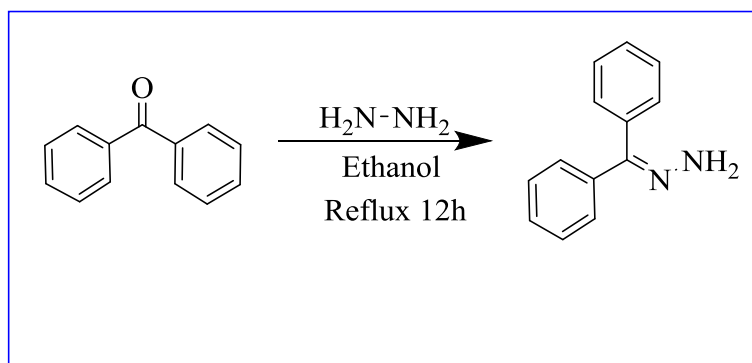
Rf : 0,33 (Heptane/AcOEt : 70 / 30)

IR (cm⁻¹): 3387 (N-H); 3019 (=C-H); 1650 (C=N); 1598 (déformation); 1489-1553 (C=C) ar; 691-760 (ar mono substitué 5H adjacent).

RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 7,63-7,34 (m, 10H, Ar-H), 5,5 (s, 2H, NH₂), 8,75 (s, 1H, C-H)

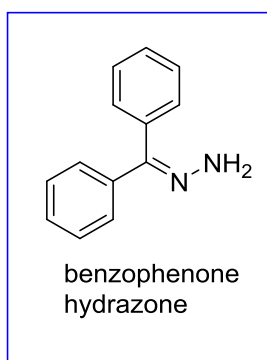
RMN ¹³C (60 MHz, CDCl₃) δC(ppm): 162 (C=N), 135 (C ar ortho), 132 (C ar para), 144 (C ar meta)

2.2.3 Synthèse de benzophénone hydrazone



Dans un ballon monocolé de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduit (2g ; 1mmole) de benzophénone, 5mL d'éthanol et (3mL ; 3mmoles) d'hydrazine hydratée 80% et APTS catalyseur. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 24h, la réaction a été suivie par CCM, Après refroidissement du mélange réactionnel un solide blanc a été formé. Ce dernier a été filtré et lavé avec l'éthanol froid ensuite séché à l'air libre

SY08: Benzophenone hydrazine



Formule : $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$

Masse Molaire : 196,25 g/mol

Aspect : solide blanc

Masse : 1,65g

Rendement : 82%

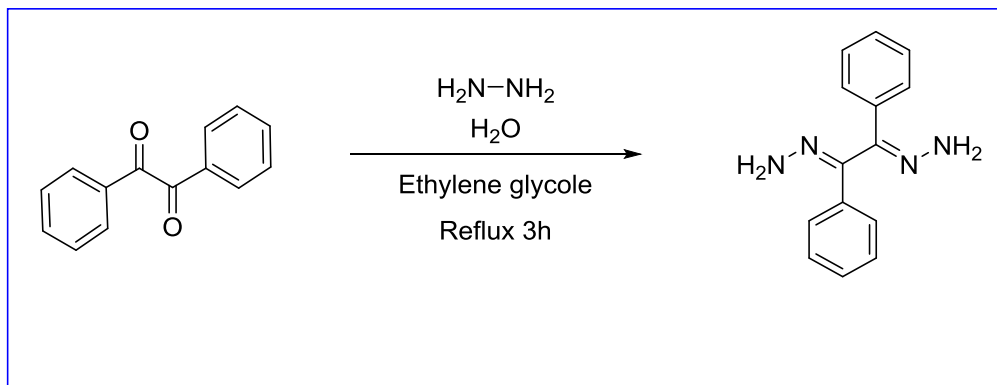
R_f : 0,50 (Heptane/AcOEt :70 /30)

IR (cm⁻¹): 3416 (N-H); 3029 (=C-H); 1616 (C=N); 1575 (déformation); 1487-1626 (C=C) ar; 693-767 (ar mono substitué 5H adjacent).

RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 7,63-7,34 (m, 10H, Ar-H), 5,5 (s, 2H, NH₂)

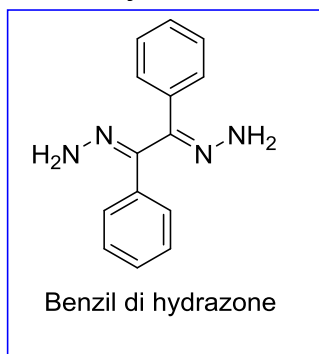
RMN ¹³C (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 150 (C=N), 126 (C ar ortho), 138 (C ar para), 128(C ar meta)

2.2.4 Synthèse de benzile di-hydrazone (1,2dihydrazono-1,2-Diphenylethane)



Dans un ballon monocolé de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduits (0,7g ; 3,33mmole) de benzile, 6mL d'éthylène glycol et (3mL ; 3mmoles) d'hydrazine hydratée 80%. 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.

SY02: 1,2-dihydrazono-1,2-diphenylethane



Formule : C₁₄H₁₄ N₄

Masse Molaire : 238,29 g/mol

Aspect : Solide Blanc

Masse : 0,60g

Rendement : 81%

R f : 0,53(Heptane/AcOEt : 70/30)

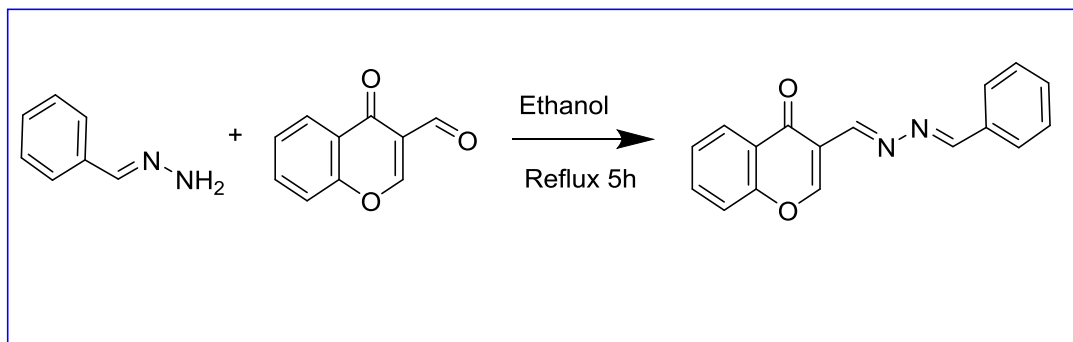
IR (cm⁻¹) : 3404 (N-H) ; 3057 (=C-H) ; 1622 (C=N) ; 1580 (déformation due au mouvement) ; 1432-1622 (C=C) ar ; 695-763 (ar mono substitué 5H adjacent).

RMN 1H (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 7,7-7,3 (m, 10H, Ar-H), 5,75 (s, 4H, NH₂)

RMN 13C (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 144 (C=N), 135 (C ar qua), 128 (C ar ortho), 128 (C ar para), 125 (C ar meta)

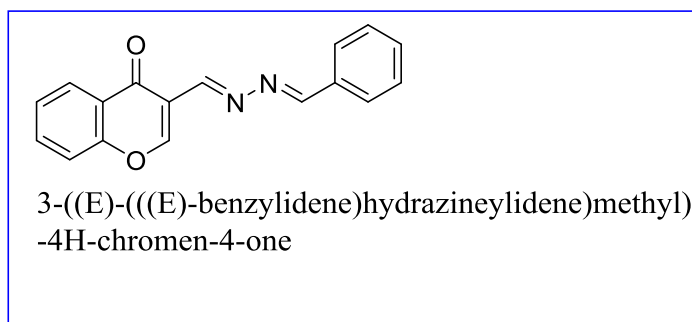
2.2.5 Synthèse d'hydrazones dérivées de chromone

2.2.5.1 Synthèse de 3-((E)-(((E)-benzylidene) hydrazineylidene) méthyl) -4H-chromen-4-one



Dans un ballon monocolé de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduits (6,27 g ; 2mmole) benzaldéhyde hydrazone, 50mL de ETOH et (10,5 ; 2mmol) de chromone-3-carboxaldéhyde en présence du APTS. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 3h, la réaction a été suivie par CCM, un solide jaune a été formé à la fin de la réaction. Ce dernier a été filtré et lavé avec l'éthanol chaud ensuite séché à l'air libre.

SY16: 3-((E)-(((E)-benzylidene) hydrazineylidene) methyl)-4H-chromen-4-one



Formule : $\text{C}_{17} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_2$

Masse Molaire : 276,30g/mol

Aspect : solide jaune

Masse : 5,89g

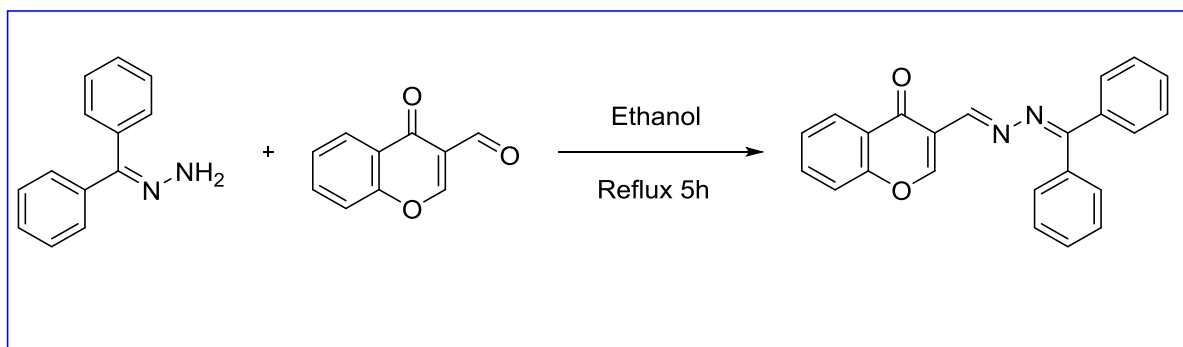
Rendement : 35%

R_f : 0,68 (éther de pétrole /AcOEt :50 /50)

IR (cm^{-1}): 3085 (=C-H); 1609 (C=N); 1663 (C=O); 1460 (C=C ar); 692-803 (=CH ar); 916-1227 (C-O).

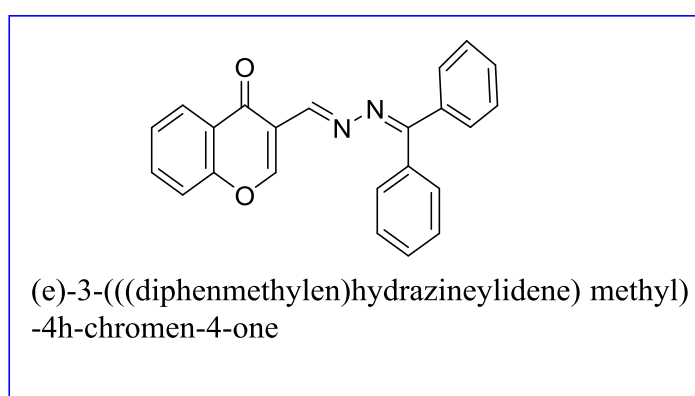
RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3) $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 7,50-7,00 (m, 5H, Ar-H), 8,00-7,50 (m, 4H, H-Ar), 8,70 (m, 1H, C-H) 8,75 (m, 1H, C-H), 9 (d, 1H, C-H imine),

2.2.5.2 Synthèse de (e)-3-(((diphenmethylene)hydrazineylidene) methyl)-4h-chromen-4-one



Dans un ballon monocol de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduit (0,39g ; 2mmole) benzophénone hydrazone, 5mL de EtOH et (0,35g ; 2mmol) de chromone-3-carboxaldehyde. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 3h, la réaction a été suivie par CCM, un solide orange a été formé à la fin de la réaction. Ce dernier a été filtré et lavé avec l'éthanol chaud ensuite séché à l'air libre.

SY14: (e)-3-(((diphenmethylene)hydrazineylidene) methyl)-4h-chromen 4one



Formule : C₂₃ H₁₆ N₂ O₂

Masse Molaire : 352,39 g/mol

Aspect : solide jaune

Masse : 0,39g

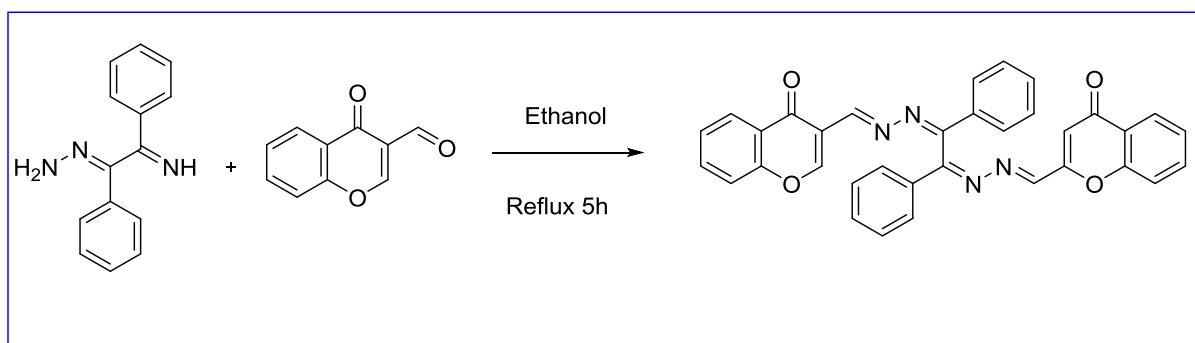
Rendement : 53

Rf : 0,78 (éther de pétrole /AcOEt :50 /50)

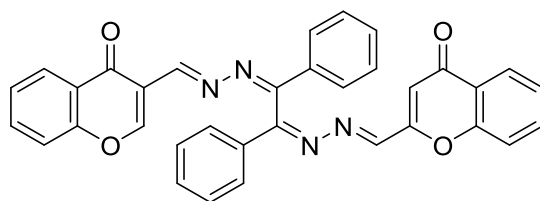
IR (cm⁻¹): 3050 (=C-H); 1650 (C=O); 1608 (N=C); 1464 (C=C ar);911-1221 (C-O) 698-801 (=CH ar).

RMN 1H (60 MHz, CDCl₃) δ H(ppm): 7,80-7,20 (m, 10H, Ar-H),8,20-7,85 (m,4H, H Ar), 8,30 (d,1H, C-H imine),8,20 (m,1H, C-H)

2.2.5.3 Synthèse de (e)-3-(((diphényle méthyl) hydrazine lydienne) méthyl) -4h-chromen-4-one



Dans un ballon monocolé de 50 ml équipé d'un réfrigérant à boules et d'un agitateur magnétique sont introduits (0,39 g ; 2mmole) benzil-di-hydrazone, 20mL de ETOH et (0,35g ; 4mmol) de chromone-3-carboxaldehyde en présence du APTS, Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 5h, la réaction a été suivie par CCM, un solide jaune a été formé à la fin de la réaction. Ce dernier a été filtré et lavé avec l'éthanol chaud ensuite séché à l'air libre



3-((E)-(((1Z,2Z)-2-(((E)-(4-oxo-4H-chromen-2-yl)methylene)hydrazineylidene)-1,2-diphenylethylidene)hydrazineylidene)methyl)-4H-chromen-4-one

Formule : C₃₄ H₂₂ N₄ O₄

Masse Molaire : 550,57 g/mol

Aspect : solide jaune

Masse : 1,34g

Rendement : 46%

R f : 0,76 (éther de pétrole /AcOEt :50 /50)

IR (cm⁻¹): 3058 (=C-H); 1605 (C=N); 1665(C=O); 1463 (C=C ar);933-1226 (C-O); 690-802 (=CH ar).

RMN 1H (60 MHz, CDCl₃) δH(ppm): 7,50-7,00 (m, 10H, Ar-H),8,00-7,50 (m,8H, H Ar), ,8,3 (m, 2H, C-H), 8,80 (d,2H, C-H imine),

Conclusion Générale

Conclusion

Le développement de capteurs chimiques dérivés de chromone-hydrazone pour la détection des métaux est une recherche en cours. Les travaux portent sur la synthèse de dérivés de chromone-hydrazone et leur utilisation dans des capteurs électrochimiques pour détecter des métaux lourds tels que le plomb. Les résultats des produits que j'ai synthétisés montrent que ces dérivés ont des propriétés fluorescentes et peuvent être utilisés pour détecter des concentrations très basses de nickel.

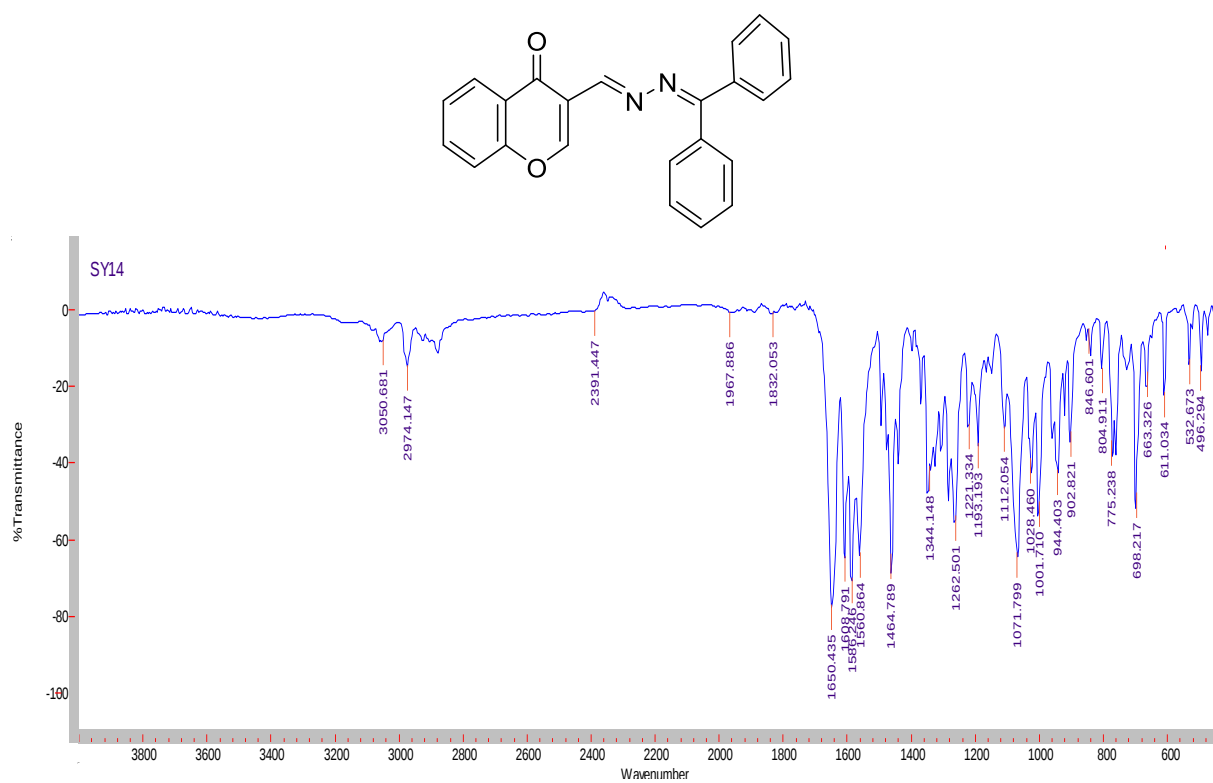
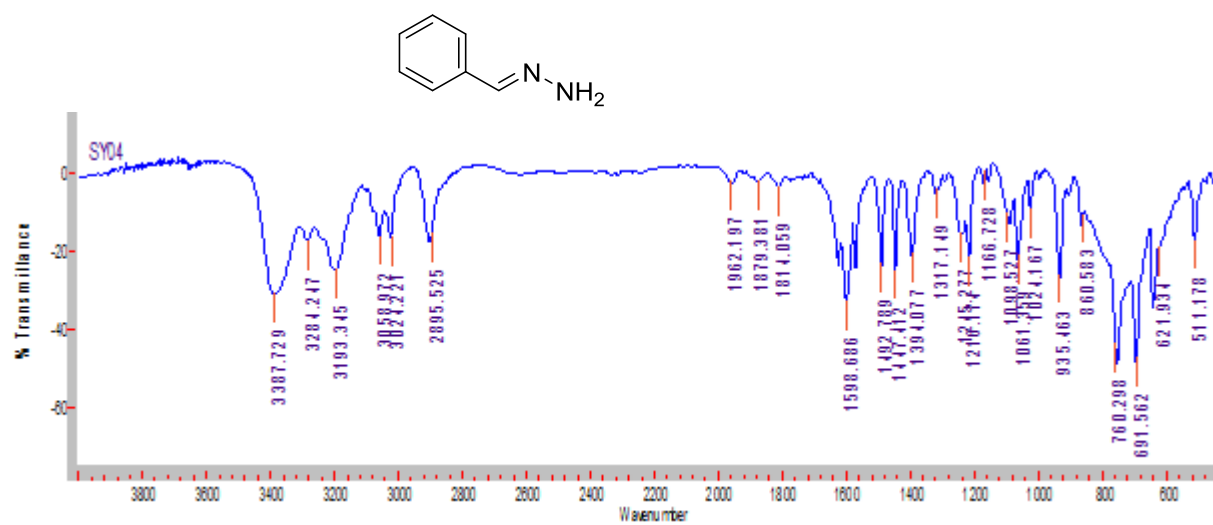
Les capteurs électrochimiques ont été testés et ont montré une sélectivité et une excellente précision dans la détection du nickel. Les résultats sont prometteurs pour l'utilisation de ces capteurs dans des applications environnementales et industrielles.

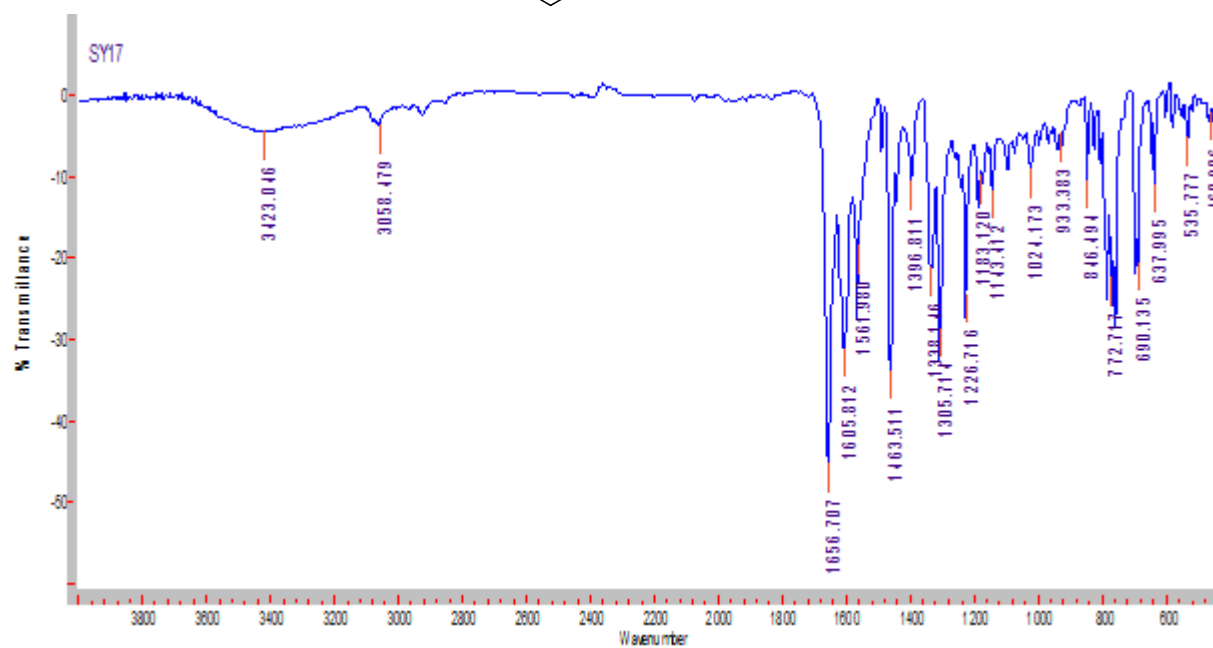
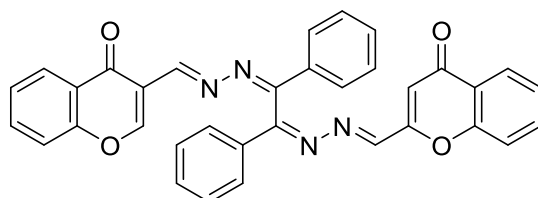
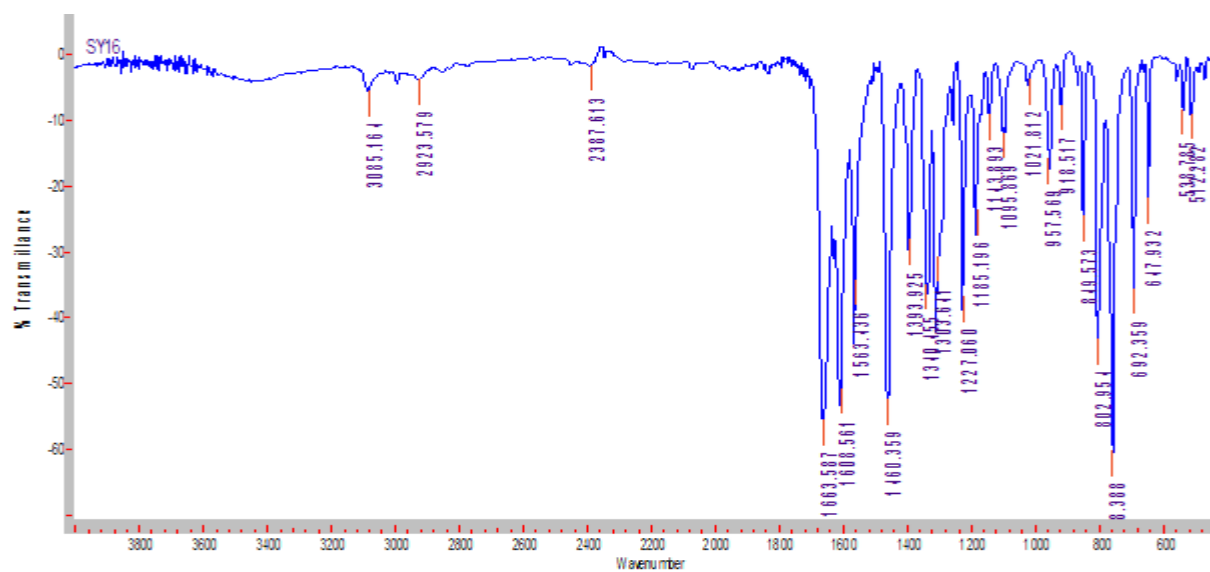
Perspectives : Ce travail ouvre la voie à de nombreuses perspectives intéressantes, notamment :

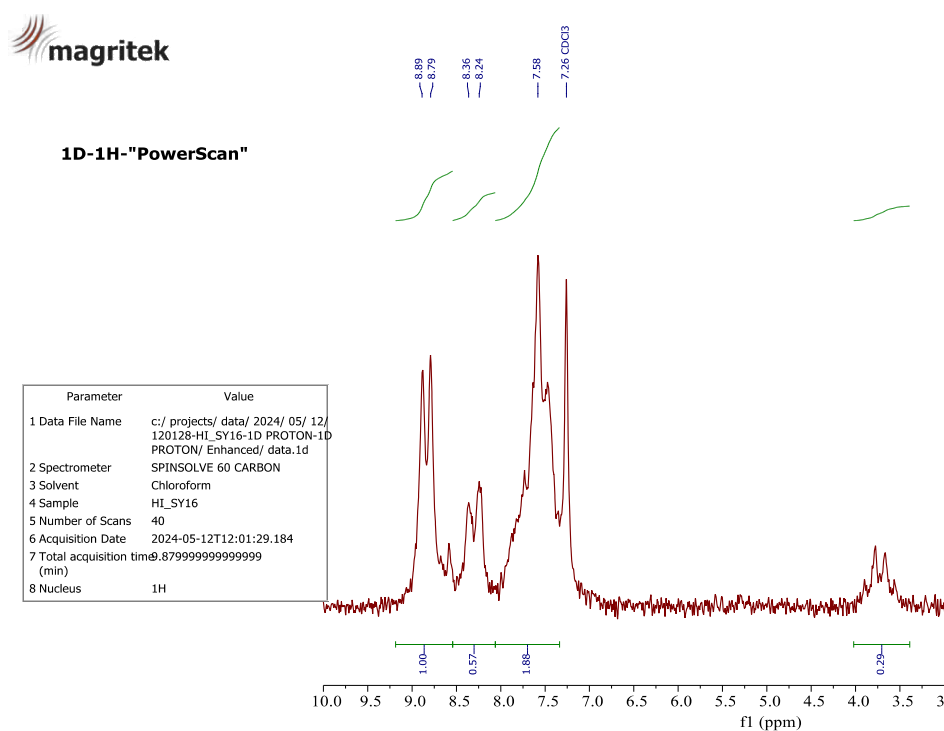
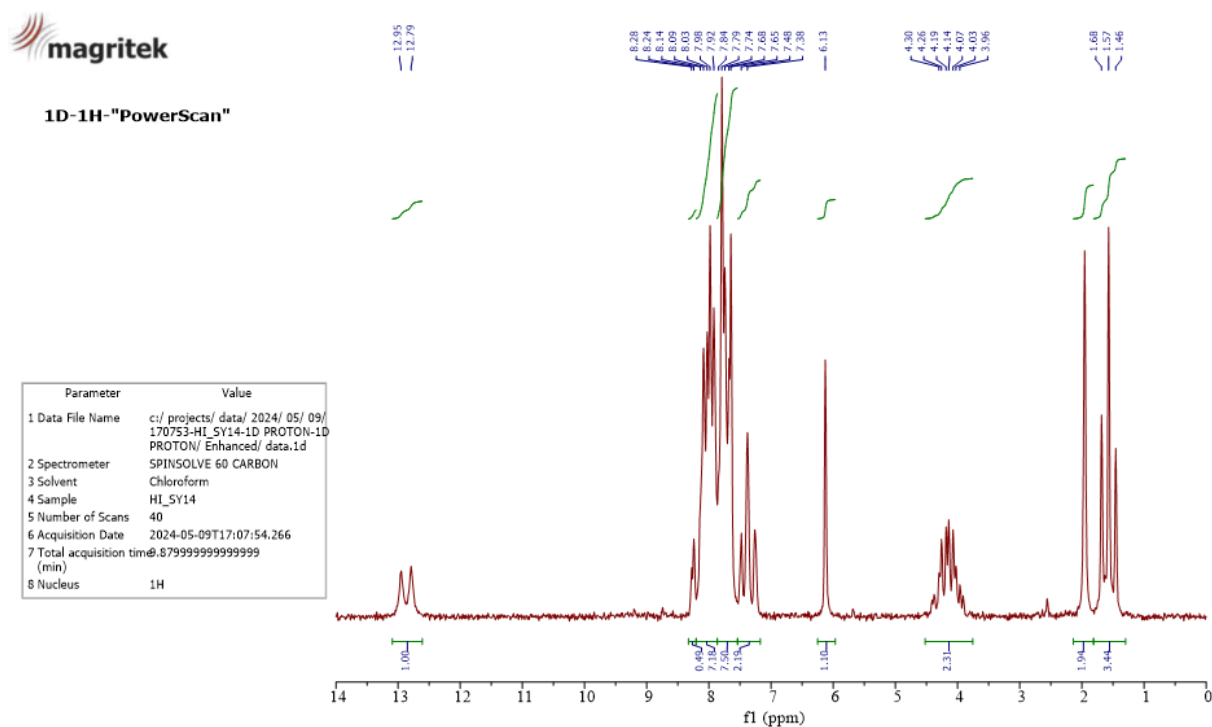
- Développer une nouvelle série de chromone-hydrazones.
- Évaluer leur aptitude à former des complexes sélectifs avec divers métaux.
- Exploiter les propriétés des complexes ligands-métaux pour concevoir des systèmes de détection d'autres métaux.

ANNEXES

IR

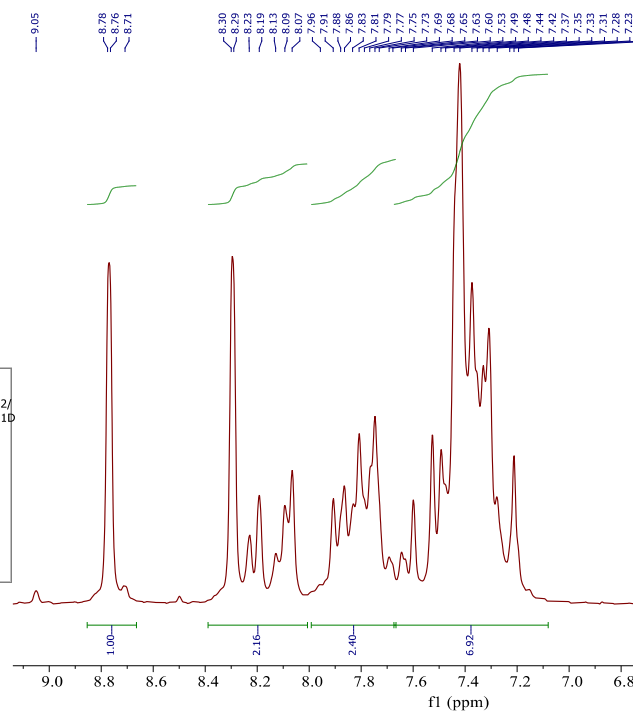




RMN ^1H 

**1D-1H-"PowerScan"**

Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2024/ 05/ 12/ 114635-HI_SY17-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	HI_SY17
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2024-05-12T11:46:36.242
7 Total acquisition time	9.879999999999999 (min)
8 Nucleus	1H



Références bibliographies

[1]: World Health Organization (2004) Inorganic Tin in Drinking-water. Guidelines for Drinking Water Quality

Al-Fartusie FS, Mohssan SN (2017) Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* 5:

Berhanu AL, Gaurav, Mohiuddin I, Malik AK, Aulakh JS, Kumar V, Kim KH (2019) A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 116:74–91

Kumar M, Puri A (2012) A review of permissible limits of drinking water. *Indian J Occup Environ Med*.

Nriagu J Zinc Toxicity in Humans.

[2]: Wolfbeis OS. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Anal Chem*. 2006;78(12):3859–3874.

Czarnik AW. Supramolecular chemistry, fluorescence, and sensing. In: *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition* UTC; 1993. p. 1-9. [cited June 9, 2022].

[3]: (a) Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor

Yoon S, Albers A. E. [...] Chang C. J.

Journal of the American Chemical Society (2005)

(b) Highly sensitive multiresponsive chemosensor for selective detection of Hg^{2+} in natural water and different monitoring environments

Wu D, Huang W. [...] Wang D.

Inorganic Chemistry (2008)

(c) Characterization of 5-chloro-8-methoxyquinoline appended diaza-18-crown-6 as a chemosensor for cadmium

Prodi L, Montalti M. [...] Savage P. B.

Tetrahedron Letters (2001)

[4]: Dual chemosensor for the rapid detection of mercury(ii) pollution and biothiols

Gholami M. D, Manzhos S. [...] Izake E. L.

Analyst (2019)

(b) On-site chemosensing and quantification of Cr(VI) in industrial wastewater using one-step synthesized fluorescent carbon quantum dots

Li H. Y, Li D. [...] Xie B.

Sensors and Actuators, B: Chemical (2018)

[5]: (a) Coumarin-derived Cu^{2+} -selective fluorescence sensor: Synthesis, mechanisms, and applications in living cells

Jung H. S. Kwon P. S. [...] Kim J. S.

Journal of the American Chemical Society (2009)

(b) Development of a zinc ion-selective luminescent lanthanide chemosensor for biological applications

Hanaoka K. Kikuchi K. [...] Nagano T.

Journal of the American Chemical Society (2004)

(c) Salicylimine-based fluorescent chemosensor for aluminum ions and application to bioimaging

Kim S. Noh J. Y. [...] Kim J.

Inorganic Chemistry (2012)

[6]: (a) Chromones as a privileged scaffold in drug discovery: A review

Keri R. S. Budagumpi S. [...] Balakrishna R. G.

European Journal of Medicinal Chemistry (2014)

(b) Synthetic Routes and Biological Activities of Chromone Scaffolds: An Overview

Deharkar P. Satpute S. Panhekar D.

Asian Journal of Chemistry (2023)

(c) A novel rhodamine chromone-based "off-On" chemosensor for the differential detection of Al(III) and Zn(II) in aqueous solutions

Fan L. Qin J. C. [...] Yang Z. Y.

Sensors and Actuators, B: Chemical (2014)

[7]: Moreira Pereira T, Eugen Kümmerle A (2020) Hydrazone-Based Small-Molecule Chemosensors. *Comput Biol Chem.*

(b) Berhanu AL, Gaurav, Mohiuddin I, Malik AK, Aulakh JS, Kumar V, Kim KH (2019) A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 116:74–91

(d) Goshisht MK, Patra GK, Tripathi N (2022) Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications. *Mater Adv* 3:2612–2669

[8]: A chromone based Schiff base: An efficient colorimetric sensor for specific detection of Cu(II) ion in real water samples

Nisha Tomera, Apurva Goela, Vikas D. Ghuleb, Rajesh Malhotra

[9]: A new off-on fluorescent sensor for the detection of Al(III) based on a chromone-derived Schiff-base

Li-mei Liu, Zheng-yin Yang

[10]: A colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor for Al(III) based on a chromone Schiff-base

Long Fan, Tian-rong Li, Bao-dui Wang, Zheng-yin Yang †, Chun-jiao Liu

[11]: Yang L, Song Q, Damit-Og K, Cao H (2013) Synthesis and spectral investigation of a Turn-On fluorescence sensor with high affinity to Cu²⁺. *Sensors Actuators, B Chem* 176:181–185.

Li GK, Xu ZX, Chen CF, Huang ZT (2008) A highly efficient and selective turn-on fluorescent sensor for Cu²⁺ ion based on calix[4]arene bearing four iminoquinoline subunits on the upper rim. *Chem Commun* 1774–1776.

Dong WK, Akogun SF, Zhang Y, Sun YX, Dong XY (2017) A reversible “turn-on” fluorescent sensor for selective detection of Zn²⁺. *Sensors Actuators, B Chem* 238:723–734.

Pan S, Tang H, Song Z, Li J, Guo Y (2017) A Novel Dual Channel Fluorescent Probe for Ca²⁺ and Zn²⁺ Based on a Coumarin Schiff Base. *Chinese J Chem* 35:1263–1269.

Mu X, Shi L, Yan L, Tang N (2021) A 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff Base for Turn- on Fluorescence Detection of Zn²⁺ Based on PET Mechanism. *J Fluoresc* 31

[12] : Wu J, Liu W, Ge J, Zhang H, Wang P (2011) New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years. *Chem Soc Rev* 40:3483–3495

Wu JS, Liu WM, Zhuang XQ, Wang F, Wang PF, Tao SL, Zhang XH, Wu SK, Lee ST (2007) Fluorescence turn on of coumarin derivatives by metal cations: A new signaling mechanism based on C=N isomerization. *Org Lett* 9:33–

Ma Y, Wang F, Kambam S, Chen X (2013) A quinoline-based fluorescent chemosensor for distinguishing cadmium from zinc ions using cysteine as an auxiliary reagent. *Sensors Actuators, B Chem* 188:1116–1122.

Résumé

Les chromones, des composés hétérocycliques aromatiques, possèdent des propriétés optiques intéressantes. En outre, les hydrazones sont des agents chélatants efficaces capables de se lier aux métaux. La combinaison de chromones et d'hydrazones crée des molécules à haute sensibilité. Ces dernières peuvent être des chémosenseurs utiles pour la détection des métaux. Une série de chromone-hydrazones a été préparée en faisant réagir le benzil dihydrazone, la benzophénone hydrazone et la benzaldéhyde hydrazone avec la 3-formyl chromone. Un test de

complexation de divers chromone-hydrazones avec des métaux a été effectué en utilisant un contrôle de fluorescence.

Mots clés : chromon-hydrazone, complexation, détection des métaux, chemosensors.

Abstract

Chromones, aromatic heterocyclic compounds, have interesting optical properties. Additionally, hydrazones are effective chelating agents that can bind to metals. The combination of chromones and hydrazones creates molecules with high sensitivity. These can be useful chemosensors for detecting metals.

A series of chromone-hydrazones was prepared by reacting benzil dihydrazone, benzophenone hydrazone, and benzaldehyde hydrazone with 3-formyl chromone. A complexation test of various chromone-hydrazones with metals was performed using fluorescence control.

Keywords: chromone-hydrazone, complexation, metals detection, chemosensory.

الملخص

تمتلك الكرومونات، وهي مركبات حلقية غير متجانسة عطرية، خصائص بصرية مثيرة للاهتمام. بالإضافة إلى ذلك، فإن الهيدرازونات عوامل مخلبية فعالة قادرة على الارتباط بالمعادن. إن الجمع بين الكرومونات والهيدرازونات يُنشئ جزيئات ذات حساسية عالية. يمكن أن تكون هذه الجزيئات مجسات كيميائية مفيدة للكشف عن المعادن.

تم تحضير سلسلة من مركبات كرومون-هيدرازون عن طريق تفاعل ديهيدرازون البنزيل، وهيدرازون البنزوفيون، وهيدرازون البنزالدهيد مع كرومون 3-فورميل. تم إجراء اختبار تكوين المعقدات لمختلف مركبات كرومون-هيدرازون مع المعادن باستخدام التحكم في التألق.

الكلمات الرئيسية: كرومون هيدرازون، التركيب، الكشف عن المعادن، أجهزة الاستشعار الكيميائي