



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Cheikh Larbi Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique

Thème :

Synthèse d'une base de Schiff et étude de la détection des ions par spectroscopie UV-Visible

Présenter par : Soumaya Mokdad

Devant le jury :

Abdelkrim GUOUASMIA

Professeur U. Tébessa

Président

Amel ZITOUNI

M.C.B U. Tébessa

Encadrante

Kawther SOUDANI

M.A.A U. Tébessa

Examinatrice

Date de soutenance : 10/06/2024





République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique

Thème :

Synthèse d'une base de Schiff et étude de la détection des ions par spectroscopie UV-Visible

Présenter par : Soumaya Mokdad

Devant le jury :

Abdelkrim GUOUASMIA	Professeur	U. Tébessa	Président
Amel ZITOUNI	M.C.B	U. Tébessa	Encadrante
Kawther SOUDANI	M.A.A	U. Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 10/06/2024

Remerciement

En premier lieu je tiens à remercier dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience et qu'il m'a inspiré les bons pas afin de réaliser ce modeste travail.

*Je tiens à remercier Mme **Amel ZITOUNI**, mon encadrante, de m'avoir conseillé, guidé et soutenue pendant cette année. Je la remercie d'avoir su me transmettre son savoir scientifique et son goût pour la recherche. Merci de sa disponibilité, de sa patience, de sa générosité scientifique et de son ouverture d'esprit, qui ont été à l'origine de nombreuses idées ambitieuses et intéressantes. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements au Monsieur le professeur **Abdelkrim GOUASMIA**, directeur du laboratoire de matériaux organique et hétérochimie (LMOH), de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, me permettant de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions et pour m'avoir honoré de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Madame **Kaouther Soudani**, Maitre-assistant à l'université Larbi Tébessi, Tébessa, pour m'avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examinatrice.*

*Je remercie vivement Madame **Maroua BACHA** doctorante au laboratoire LMOH, Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour son aide et ses conseils lors de la réalisation des tests d'activité antioxydante.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Abdelatif HLAÏMIA** pour leur inestimable aide et leur très grande gentillesse.*

Je remercie plus particulièrement l'ensemble du personnel du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie

Il est de mon devoir d'exprimer mes remerciements à toute l'équipe pédagogique responsable de la formation de chimie.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie le présent travail :

*A mes parents si chers et précieux, pour leur soutien moral et
Leur sacrifice le long de ma vie*

A mon mari, Soufiane Hamaili, pour son soutien

A mes chers enfants Sofia, Akine et Daya

A mes cher frères et sœur

A ma famille et belle famille

A mon amie bien aimée RAMA et a toutes mes amies

A tous ceux qui me sont chers au monde

Résumé

Les ligands de Schiff et leurs complexes métalliques ont un large éventail d'applications dans de nombreux domaines, notamment la catalyse, la chimie supramoléculaire, la biologie, etc. Leur diversité et leur flexibilité en termes de structure et de réactivité offrent un grand potentiel pour de nouvelles avancées dans la chimie de coordination et ses applications pratiques.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à préparer de nouvelles structures moléculaires de la famille des hydrazones capables de détecter simultanément des cations métalliques et des anions inorganiques.

Les nouveaux ligands ont été obtenus par double condensation catalysée par un acide entre la 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde et une hydrazine commerciale, ces composés ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques appropriées (infrarouge et UV-Visible).

Une étude de la reconnaissance des ions a été réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-vis. Ces ligands présentent une bonne affinité pour un grand nombre de cations métalliques testés. Un de ces ligands a montré une grande efficacité dans la détection des anions fluorures, des hydrogénophosphate et des cyanures avec une meilleure sélectivité pour les ions fluorures.

Une étude préliminaire de l'activité antioxydante des composés à base de Schiff préparés a été réalisée in vitro à l'aide d'un test DPPH et FRAP.

Mots clés : Base de Schiff, reconnaissance moléculaire, spectroscopie UV-Vis, activité antioxydante.

Abstract

Schiff ligands and their metal complexes have a wide range of applications in many fields, including catalysis, supramolecular chemistry, and biology and so on. Their diversity and flexibility in terms of structure and reactivity offer great potential for new advances in coordination chemistry and its practical applications.

In this context, our contribution consists of preparing new molecular structures of the hydrazone family capable of simultaneously detecting metal cations and inorganic anions.

The new ligands were obtained by acid-catalyzed double condensation between 2, 6-pyridinedicarboxaldehyde and a commercial hydrazine, and the compounds were characterized by appropriate spectroscopic methods (infrared and UV-visible).

A study of ion recognition was carried out using UV-vis spectroscopy. These ligands showed good affinity for a large number of the metal cations tested. One of these ligands showed high efficiency in the detection of fluoride anions, hydrogen phosphates and cyanides, with better selectivity for fluoride ions.

A preliminary study of the antioxidant activity of the Schiff-based compounds prepared was carried out in vitro using a DPPH and FRAP assay.

Key words: Schiff base, molecular recognition, UV-Vis spectroscopy, antioxidant activity

ملخص

تتمتع روابط شيف ومركباتها المعدنية بمجموعة واسعة من التطبيقات في العديد من المجالات، بما في ذلك الحفز والكيمياء فوق الجزيئية والبيولوجيا وما إلى ذلك. يوفر تنوعها ومرونتها من حيث البنية والتفاعلية إمكانات كبيرة للتقدم الجديد في الكيمياء التناسقية وتطبيقاتها العملية.

في هذا السياق، تتمثل مساهمتنا في إعداد تراكيب جزيئية جديدة من عائلة الهيدرازون قادرة على الكشف عن الكاتيونات الفلزية والأنيونات غير العضوية في آن واحد .

تم الحصول على الروابط الجديدة باستخدام التكتيف المزدوج المُحَقَّر بالأحماض بين 2.6-ديفيل بيريدين وهيدرازين تجاري، تم تحديد خصائص هذه المركبات بالطرق الطيفية المناسبة (الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية).

أُجريت دراسة للتعرف على الأيونات باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية. لوحظ تقارب جيد لعدد كبير من الكاتيونات الفلزية التي تم اختبارها. أظهر أحد هذه الروابط كفاءة كبيرة في الكشف عن انيونات الفلوريد، فوسفات الهيدروجين والسيانيدات مع انتقائية أفضل لأيونات الفلوريد .

تم إجراء دراسة أولية للنشاط المضاد للأكسدة لمركبات قاعدة شيف التي تم تحضيرها في المختبر باستخدام اختبار

DPPH وFRAP.

الكلمات المفتاحية : قاعدة شيف، والتعرف الجزيئي، والتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية، والنشاط المضاد للأكسدة.

Liste des abréviations

4-NPH :	4-nitrophenylhydrazine.
ACN :	Acétonitrile
AcOEt :	Acétate d'éthyle
CCM :	Chromatographie sur couche mince
DCM :	Dichlorométhane
DMF :	Diméthylformamide
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
DNPH :	2,4-dinitrophenylhydrazine
DPPH :	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.
IC50 :	Concentration inhibitrice à 50%
IR :	Infra rouge
MeOH :	Méthanol
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
TBAF :	Tétraabutylammonium fluoride
TCI :	Transfert de charge moléculaire
THF :	Tétrahydrofurane
U.V :	Ultra-Violet
éq :	équivalent
M :	Molaire
λ :	Longueur d'onde
ν :	Nombre d'onde
Pf :	Point de fusion
Rdt :	Rendement

Table de matière

Introduction générale.....	2
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Les nouvelles frontières de la chimie : Exploration Supramoléculaire

I. Les types des systèmes supramoléculaires	6
I.1 Assemblages moléculaires et supramoléculaires.....	6
I.2 Complexe Hôte-Invité.....	7
II. Classification et type de molécules hôte	8
II.1 Cucurbituril	8
II.2 Cyclodextrine	8
II.3 Calixarène.....	9
II.4 Cryptand	9
II.5 Macrocycle Couronne (Ether Couronne)	9
III. La reconnaissance moléculaire des cations et des anions	10
IV. Facteurs influençant le phénomène de la reconnaissance moléculaire	11
IV.1 Phénomène de la réversibilité.....	12
IV.1 Application de la chimie supramoléculaire	14
IV.1 Perspective future de la chimie supramoléculaire	15
IV.1 Application de la chimie supramoléculaire dans le traitement des eaux	15
V. La chimie des hydrazones.....	18
V.1 Importance des hydrazones en chimie supramoléculaire	19
V.2 Applications biologiques des hydrazones.....	21

Chapitre II : Synthèse de nouveaux ligands et étude de la détection des ions

I. Synthèse de ligand à base de Schiff	25
I.1 Analyse rétro synthétique	25
I.2 Synthèse du ligand MS1	25
I.3 Synthèse MS2 et MS3.....	26
I.4 Mécanisme réactionnel	27
II. Caractérisation des ligands par les méthodes spectrales	27
II.1 La spectrophotométrie d'absorption électronique	28
II.2 La spectroscopie Infrarouge.....	33
II.3 Etude des propriétés de solvatochromisme.....	33
III. Etudes de la reconnaissance des ions.....	35

III.1 Reconnaissance des anions.....	35
III.2 Reconnaissance des cations.....	41
IV. Evaluation de l'activité anti-oxydante.....	44
Conclusion générale.....	48

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1: Reconnaissance et assemblage des molécules.....	2
Figure 2: Base de Schiff comme agent en reconnaissance moléculaire des cations.....	3
Figure 3: Passage de la chimie moléculaire a la supramoléculaire.....	5
Figure 4: Différents types d'interactions supramoléculaires.....	6
Figure 5: Auto-assemblage en chimie supramoléculaire.....	7
Figure 6: Host-Guest recognition.....	7
Figure 7: Structure de Cucurbituril.....	8
Figure 8: Structure de Cyclodextrine.....	8
Figure 9: Structure de Calixarène.....	9
Figure 10: Structure de Cryptand.....	9
Figure 11: Structure d'un Ether couronne.....	10
Figure 12: assemblage et auto-organisation des molécules de gélifiant.....	10
Figure 13: Reconnaissance moléculaire des ions.....	11
Figure 14: Reconnaissance des fluorures.....	11
Figure 15: Phénomène de la réversibilité.....	12
Figure 16: Dynamique et adaptabilité supramoléculaire.....	13
Figure 17: Réactivité et réorganisation en chimie supramoléculaire.....	13
Figure 18: Phénomène de dépollution de l'eau.....	16
Figure 19: Capture des polluants par les récepteurs appropriés.....	16
Figure 20: Interactions électrostatiques avec le cation métallique.....	17
Figure 21: Interaction avec les fluorures.....	18
Figure 22 : Réactivité des hydrazones.....	20
Figure 23 : Diverses applications biologiques des hydrazones.....	21

Chapitre 2

Figure 1 : Spectre UV-Visible de 1, 10-phénanthroline-4,7-dicarbaldehyde, NPH et MS1 (10^{-5} M)	25
--	----

Figure 2 : Spectre UV-Visible de 2,6-diformylpyridine, 4-nitrophenylhydrazine et MS2 (10^{-5} M).....	26
Figure 3 : Spectre UV-Visible de 2,6-diformylpyridine, 4-methoxyphenylhydrazine et MS3 (10^{-5} M).....	27
Figure 4 : Spectre UV-Visible des ligands MS1, MS2 et MS3.....	28
Figure 5 : Spectre UV-Visible des ligands MS2 et MS3.....	29
Figure 6: Spectre ATR du ligand MS2.....	30
Figure 7 : Spectre d'absorption des ligands MS2 et MS3 effet solvatochrome MS2/MS3 et leurs effet chromique dans différents solvant (10^{-5} M).....	32
Figure 8 : Effet chromique des anions sur MS2.....	34
Figure 9 : Spectre UV-Visible du ligand (a) MS2 en présence de 2 équiv de F^{-} , $H_2PO_4^{-}$, CN^{-} , HSO_4^{-} , Br^{-} , Br_3^{-} , BF_4^{-} , ClO_4^{-} et (b) MS3 en présence de 2 équiv de F^{-} , $H_2PO_4^{-}$, CN^{-}	34
Figure 10 : Spectre UV-Vis de MS2 en présence de F^{-} , $H_2PO_4^{-}$	35
Figure 11 : Spectre UV-Vis de MS2 en présence de HSO_4^{-} et CN^{-}	36
Figure 1 : (a) Illustration d'un job plot pour une stœchiométrie 1 : 1. (b, c) Illustration d'un job plot pour une stœchiométrie 1 : 2	36
Figure 13 : Job plots obtenus à partir des données d'absorbance du ligand MS2 lors de l'interaction avec $H_2PO_4^{-}$	37
Figure 14 : MS2 en présence de deux équivalents d' Al^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , $CuCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ et $HgOAc$	38
Figure 15 : Titrage UV-Visible de MS2 avec Al^{3+} , Fe^{2+} et Cd^{2+}	38
Figure 16 : Titrage UV-Visible de MS2 avec Cu^{2+} , B : Hg^{2+}	39
Figure 17 : Titrage UV-Visible de MS2 avec C : Zn^{2+} , D : $Hg^{2+}(OAc)$	39
Figure 18 : spectre UV-Vis de MS3 en présence de $CuCl_2$	40
Figure 19: Mécanisme de réaction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) avec antioxydant. A : H = piègeur de radicaux antioxydants; A = radical antioxydant.....	41
Figure 20 : Mécanisme réactionnel intervenant lors du test FRAP.....	42
Figure 21 : Activité antiradicalaire de l'acide ascorbique.....	43
Figure 22 : Résultats de l'activité antioxydante des produits MS2 et MS3 par la méthode DPPH.....	44
Figure 23 : Pouvoir réducteur des produits MS2 et MS3 testés par la méthode FRAP.....	45

Liste des tableaux

Tableau 1 Les caractéristiques physicochimiques des ligands MS2 et MS3.....	23
Tableau 2 Longueur d'ondes et coefficient d'extinction molaire de des ligands.....	28
Tableau 3 : données spectrale d'absorption pour les ligands MS1 et MS2 dans différents solvants organiques de polarités différentes.....	32

Liste des schémas

Schéma I.1 : Mécanisme de synthèse des hydrazones.....	18
Schéma II.1 : Analyse rétrosynthétique des molécules d'intérêts.....	22
Schéma II.2 : Synthèse du ligand MS1..... ;.....	23
Schéma II.3 : Synthèse des ligands MS2 et MS3.....	23
Schéma II.4 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des ligands MS2 et MS3.....	24
Schéma II.5 : Mécanisme proposé d'interaction de l'anion fluoré avec le ligand MS2.....	37

Introduction générale

La chimie supramoléculaire explore les interactions entre les molécules pour former des structures plus complexes, appelées supramolécules. Ces interactions non covalentes comprennent des forces telles que les liaisons hydrogène, les interactions ioniques, les interactions de Van der Waals, et d'autres types d'interactions faibles. Ces liaisons permettent aux molécules de s'assembler de manière réversible et dynamique, ouvrant la voie à une gamme de possibilités dans la conception de matériaux, la catalyse, la reconnaissance moléculaire, et bien d'autres domaines.

La chimie supramoléculaire a élargi son champ d'application pour devenir un domaine de recherche interdisciplinaire crucial, avec des implications profondes dans des domaines aussi variés que la médecine, la biologie et la physique.

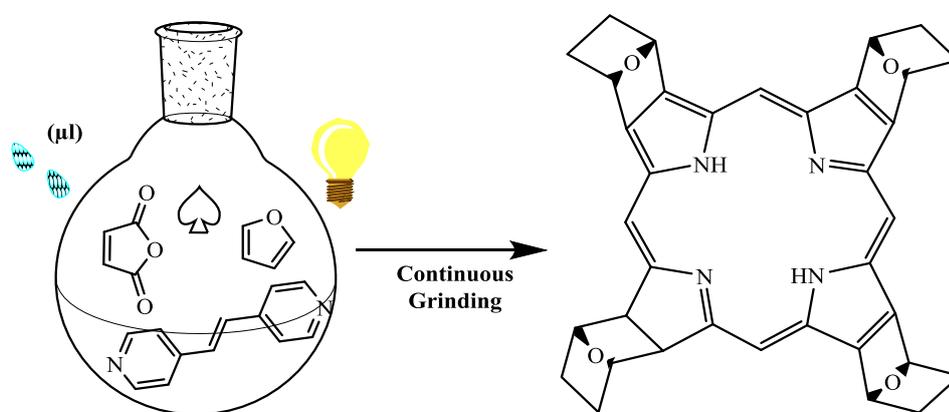


Figure 1 : Reconnaissance et assemblage des molécules [1]

La reconnaissance moléculaire des ions est un domaine de recherche dynamique et prometteur dans la chimie supramoléculaire. Cette dernière a permis de concevoir des molécules capables de détecter spécifiquement des ions métalliques et des anions inorganiques, ce qui a des implications importantes dans de nombreux domaines, notamment en chimie analytique et en biologie. Les bases de Schiff, également appelées hydrazones, sont des composés organiques qui jouent un rôle important dans la reconnaissance moléculaire en raison de leurs propriétés réactives et de leurs capacités à former des liaisons spécifiques avec certains types de molécules, y compris les ions.

Dans le contexte de la chimie supramoléculaire, les bases de Schiff peuvent agir comme des ligands capables de coordonner spécifiquement les ions métalliques. Cette capacité de coordination est due à la paire d'électrons non liée sur l'azote de la liaison azométrique, qui peut former une liaison de coordination avec un ion métallique. En conséquence, les bases de Schiff peuvent être utilisées pour capturer et transporter des ions métalliques, ainsi que pour former des complexes métalliques stables et sélectifs [2, 3]

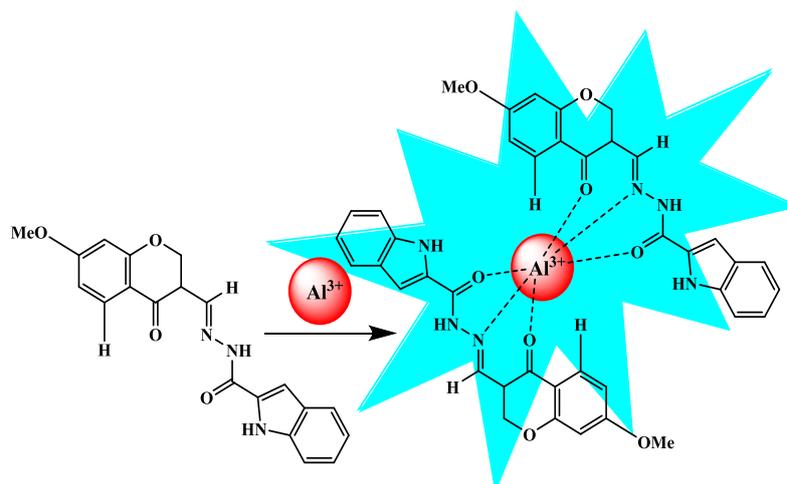


Figure 2 : Base de Schiff comme agent en reconnaissance moléculaire des cations

Le projet décrit dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre du développement d'une discipline émergente au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques et de l'Hétérochimie (LMOH).

L'objectif principal de ce travail est donc de synthétiser de nouveaux composés azotés, des dérivés de bases de Schiff, qui sont capables de détecter à la fois les anions et les cations métalliques.

Le présent mémoire s'articule autour de deux grands chapitres :

- Le premier chapitre porte sur les concepts de base de la chimie supramoléculaire et les propriétés des hydrazones en reconnaissance moléculaire.
- Le premier chapitre offre un aperçu bibliographique sur les concepts de base de la chimie supramoléculaire, la reconnaissance moléculaire des ions ainsi l'application de et les perspectives futures de la chimie supramoléculaire.
- Dans le deuxième chapitre de ce mémoire, l'attention se porte sur trois volets principaux. Dont le premier volet de ce chapitre mis l'accent sur la synthèse de nouvelles molécules cibles, suivie de leur caractérisation à l'aide de méthodes spectroscopiques. Le second volet explore en détail la capacité des composés synthétisés à interagir sélectivement avec les anions et les cations métalliques. Le troisième volet met en lumière l'application potentielle des composés synthétisés dans des tests biologiques *in vitro*, en se concentrant spécifiquement sur leur activité antioxydante.

Chapitre I :

Les nouvelles frontières de la

chimie : Exploration

Supramoléculaire

Le domaine de la chimie supramoléculaire a connu une évolution remarquable au cours de ces dernières années. Cette discipline, vaste et variée, demeure au cœur de la création et de la conception d'entités moléculaires nouvelles, dotées de propriétés spécifiques. Ces propriétés, souvent inaccessibles avec les systèmes covalents conventionnels, ouvrent la voie à un large éventail d'applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse, la reconnaissance sélective de substrats, et le développement de matériaux fonctionnels. Cette évolution est le fruit d'avancées significatives dans notre compréhension des interactions non-covalentes et de notre capacité à concevoir des assemblages moléculaires hautement organisés. Dans cette introduction, nous explorerons les principes fondamentaux de la chimie supramoléculaire, en mettant en lumière les grandes avancées qui ont façonné ce domaine au fil du temps.

Son histoire remonte aux travaux pionniers de Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram et Charles J. Pedersen, récipiendaires du prix Nobel de chimie en 1987 pour leurs contributions à la conception et à la synthèse de molécules hôtes-guest. Ces molécules, telles que les cryptands, les calixarènes et les cyclodextrines, ont ouvert la voie à la reconnaissance moléculaire et à la création de systèmes supramoléculaires fonctionnels[4]. Les avancées récentes dans ce domaine, documentées dans des études de recherche récentes, explorent des concepts clés tels que l'auto-assemblage[5]. La chimie supramoléculaire s'inspire aussi des systèmes naturels. Les membranes cellulaires, ribosomes ou microtubules sont des assemblages supramoléculaires qui fournissent organisation et fonctionnalité au vivant. Comprendre ces principes d'auto-assemblage et de reconnaissance moléculaire ouvre des perspectives en catalyse, détection et délivrance de médicaments la catalyse supramoléculaire et les matériaux intelligents[6], ouvrant de nouvelles perspectives pour la conception de nanomatériaux et de médicaments ciblés. Par exemple, des recherches récentes ont montré le potentiel des systèmes supramoléculaires pour la détection de biomarqueurs et le développement de capteurs moléculaires[7].

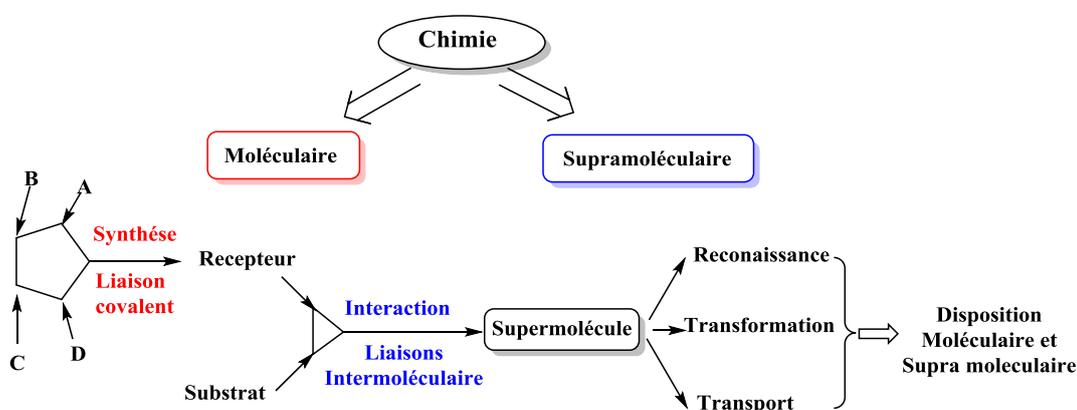


Figure 3 : Passage de la chimie moléculaire à la supramoléculaire[8]

La chimie supramoléculaire se concentre sur l'étude des interactions non covalentes entre les molécules, telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques et les interactions π - π , ainsi que sur la manière dont ces interactions peuvent conduire à l'auto-assemblage de structures moléculaires complexes et fonctionnelles.

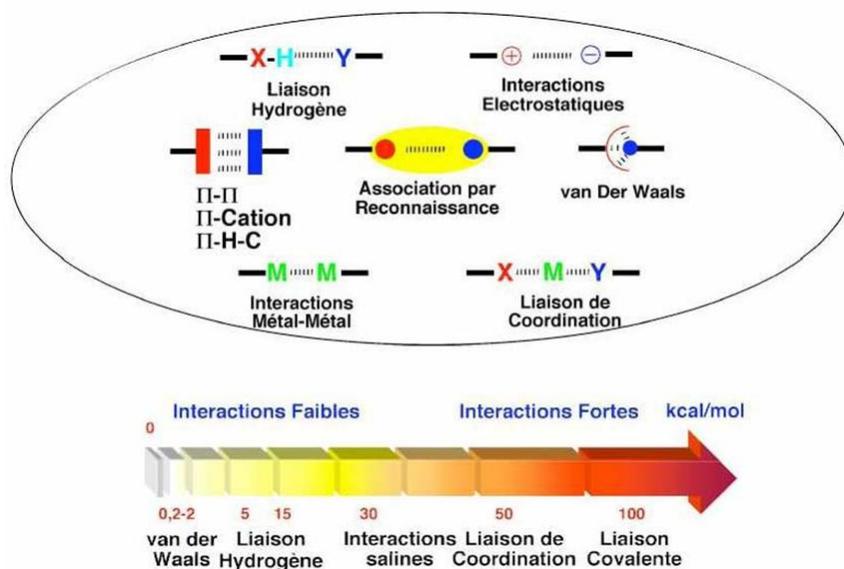


Figure 4 : Différents types d'interactions supramoléculaires

I. Les types des systèmes supramoléculaires

Les systèmes supramoléculaires offrent une grande diversité de structures et de fonctionnalités, ce qui les rend prometteurs pour un large éventail d'applications. Les systèmes supramoléculaires se regroupent en divers types en fonction de leurs structures, de leurs propriétés et de leurs applications. Voici quelques-uns des types courants : l'auto-assemblage, la reconnaissance moléculaire, la dynamique supramoléculaire et la chimie hôte-invité.

I.1 Assemblages moléculaires et supramoléculaires

Les assemblages moléculaires et supramoléculaires font référence à la formation d'entités structurales complexes résultant de l'organisation non-covalente de molécules individuelles. Ces structures peuvent inclure des agrégats, des réseaux, des feuillettes, des fils, ou même des structures tridimensionnelles. Ils sont souvent le résultat de la reconnaissance moléculaire, où des molécules interagissent spécifiquement les unes avec les autres en raison de leurs propriétés complémentaires [9].

Les assemblages moléculaires d'acides nucléiques, tels que l'ADN et l'ARN, sont des exemples importants d'assemblages supramoléculaires. Ces molécules sont capables de s'associer spécifiquement par des appariements de bases complémentaires, formant des structures telles que les doubles hélices d'ADN, qui sont essentielles à la vie et à la transmission de l'information génétique [10].

Ce type fait référence à la capacité des molécules à s'organiser spontanément en structures supramoléculaires grâce à des interactions telles que les liaisons hydrogène et les interactions π - π .

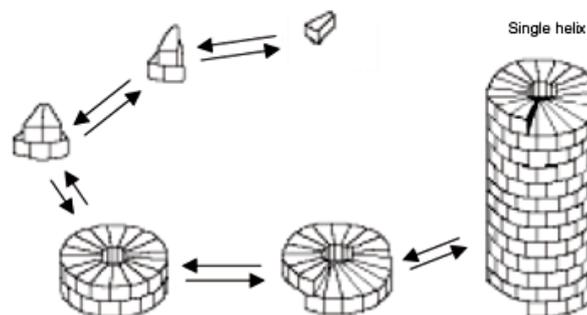


Figure 5 : Auto-assemblage en chimie supramoléculaire

I.2 Complexe Hôte-Invité

Les complexes hôte-invité sont des assemblages supramoléculaires dans lesquels une molécule hôte encapsule une autre molécule invitée dans sa cavité ou à sa surface. Ces interactions sont non-covalentes. La formation de complexes hôte-invité repose sur la complémentarité géométrique et chimique entre l'hôte et l'invité. Les mécanismes de reconnaissance peuvent être basés sur des interactions non-covalentes.

Ces complexes sont largement utilisés dans la catalyse, la séparation, la détection de composés, et la délivrance de médicaments. Ils jouent également un rôle important dans la construction de matériaux fonctionnels et dans la conception de capteurs chimiques[11]

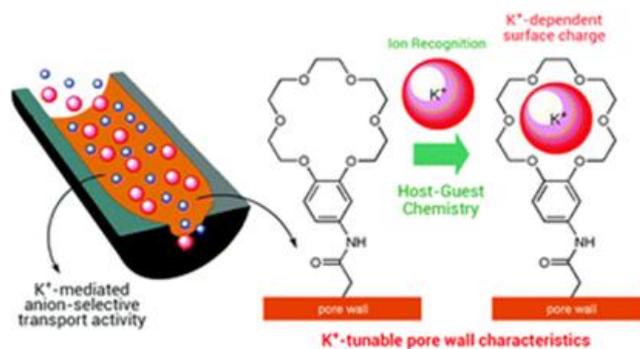


Figure 6 : Host-Guest recognition [12]

II. Classification et type de molécules hôte

II.1 Cucurbituril

Les cucurbiturils sont des macrocycles organiques constitués de plusieurs unités de glycine, formant une structure en forme de tonneau avec une cavité hydrophobe. Ils peuvent encapsuler une grande variété de molécules invitées grâce à leurs propriétés d'inclusion.[13]

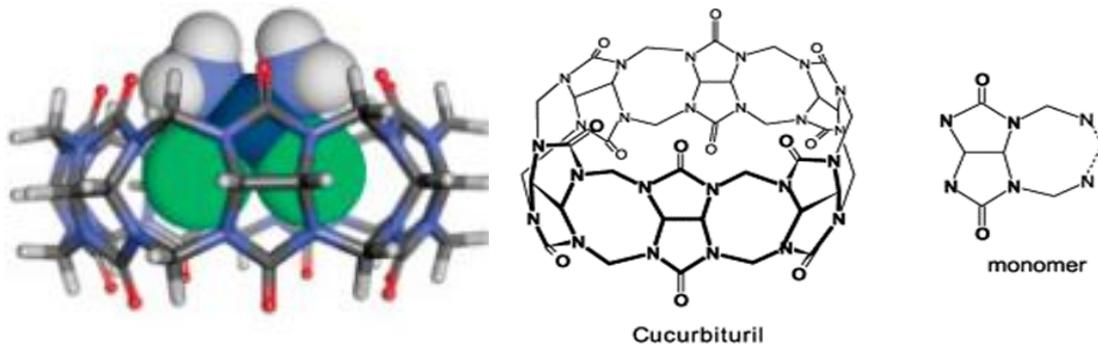


Figure 7: Structure de Cucurbituril [14]

II.2 Cyclodextrine

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques constitués de plusieurs unités de glucose. Leur structure en forme de toroïde crée une cavité hydrophobe à l'intérieur de laquelle les molécules invitées peuvent être encapsulées. Elle permet de solubiliser de nombreux composés hydrophobes dans l'eau grâce à sa cavité structurale. Elle est utilisée dans divers domaines comme la pharmaceutique, la dépollution de l'eau ou de l'air, la cosmétique ou l'agroalimentaire.

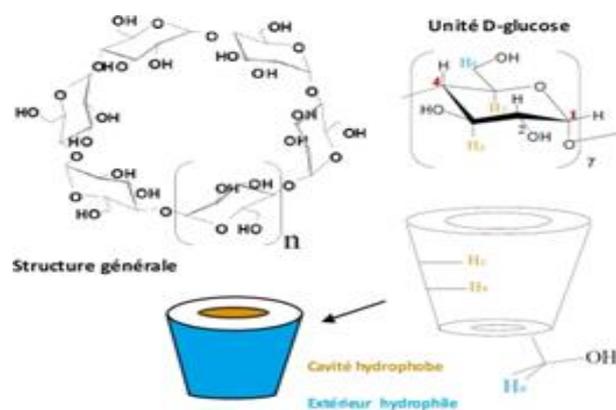


Figure 8 : Structure de Cyclodextrine [15]

II.3 Calixarène

Les calixarènes sont des macrocycles aromatiques constitués d'unités phénoliques reliées par des ponts méthylènes. Leurs structures flexibles peuvent être modifiées pour créer des cavités de différentes tailles et formes, adaptées à l'encapsulation de diverses molécules invitées.

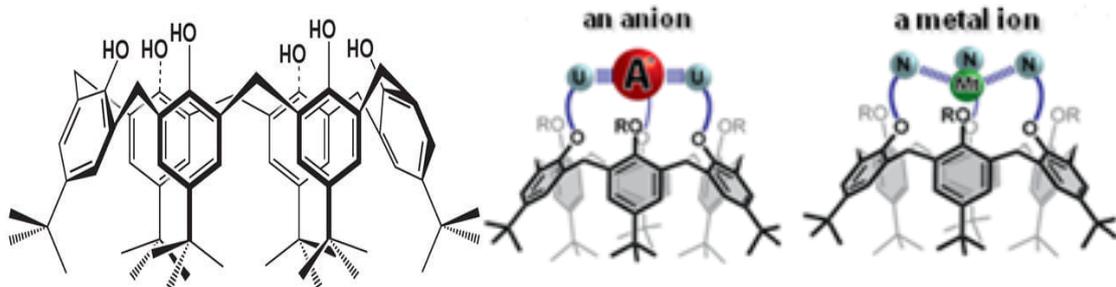


Figure 9 : Structure de Calixarène [16]

II.4 Cryptand

Les cryptands sont des molécules hôte à trois bras qui peuvent encapsuler des ions métalliques dans leur cavité centrale. Leurs structures flexibles permettent une coordination précise des ions.

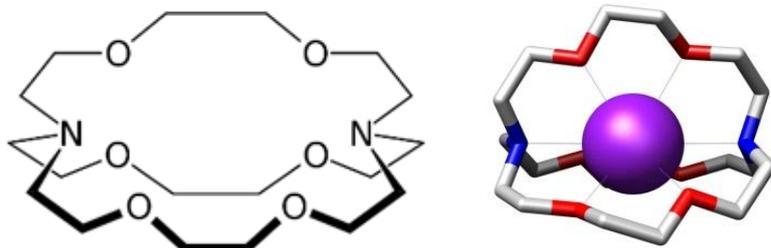


Figure 10 : Structure de Cryptand [17]

II.5 Macrocycle Couronne (Ether Couronne)

Les macrocycles couronne sont des molécules hôte formées par la répétition de groupes fonctionnels oxygénés, comme dans les éthers couronne. Ils peuvent encapsuler des ions métalliques ou des ions dans leur cavité centrale

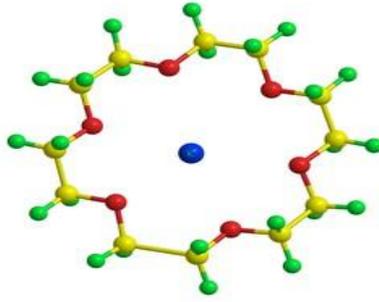


Figure 11 : Structure d'un Ether couronne [18]

III. La reconnaissance moléculaire des cations et des anions

La reconnaissance moléculaire permet à certaines molécules de reconnaître et de se lier spécifiquement à d'autres en raison de la complémentarité de leurs structures. La dynamique supramoléculaire décrit la réversibilité de ces interactions, permettant la réorganisation des structures en réponse à des stimuli externes. La chimie Hôte-Invité implique la formation de complexes stables entre une molécule hôte et une molécule invitée, offrant des applications dans des domaines tels que la catalyse et la détection [19, 20]

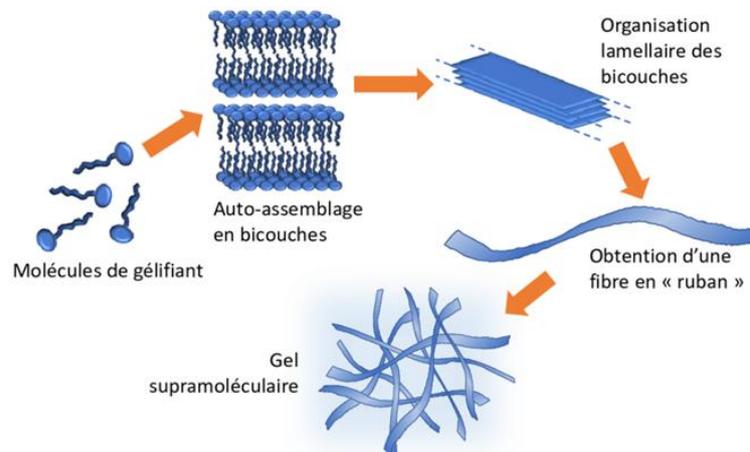


Figure 12 : assemblage et auto-organisation des molécule de gélifiant [21]

Les hôtes supramoléculaires peuvent être conçus pour reconnaître et encapsuler spécifiquement des cations. Ces hôtes présentent souvent des cavités avec des sites de coordination capables de se lier aux cations via des interactions électrostatiques ou de coordination.

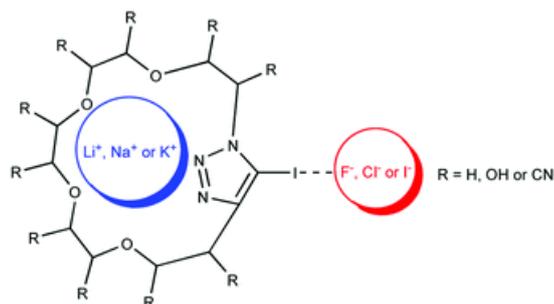


Figure 13: Reconnaissance moléculaire des ions [22]

La reconnaissance des anions est souvent plus complexe en raison de leur nature souvent plus diffuse et moins polarisable par rapport aux cations. Cependant, des hôtes spécifiques ont été développés pour reconnaître et encapsuler des anions [23].

La reconnaissance sélective des cations et des anions est utilisée dans une variété d'applications, telles que la séparation sélective de métaux dans des échantillons complexes, la détection de métaux lourds dans l'eau, et la délivrance contrôlée d'ions dans des systèmes biologiques. La reconnaissance des cations et des anions repose sur la conception et la synthèse de récepteurs supramoléculaires spécifiques capables d'interagir de manière sélective avec ces espèces ioniques. Cette capacité de reconnaissance moléculaire sélective ouvre la voie à de nombreuses applications dans différents domaines de la chimie et de la technologie [24].

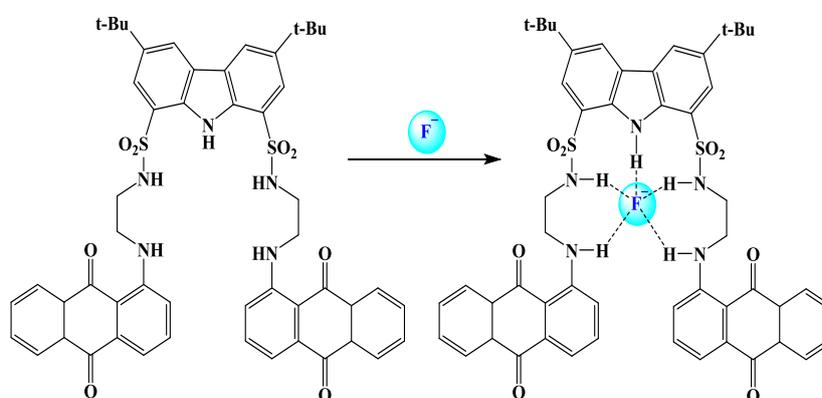


Figure 14 : Reconnaissance des fluorures

IV. Facteurs influençant le phénomène de la reconnaissance moléculaire

La reconnaissance moléculaire repose sur la formation d'interactions intermoléculaires spécifiques et réversibles entre un récepteur et un substrat. L'efficacité de ce processus dépend de plusieurs facteurs clés [25] :

1. *Complémentarité structurelle* : une condition essentielle est la complémentarité géométrique et électronique entre les sites de liaison du récepteur et du substrat. Une correspondance optimale des tailles, formes et environnements électroniques favorise une complexation stable et sélective, comme montré pour des récepteurs macrocycliques avec des invités complémentaires
2. *Interactions intermoléculaires* : la nature et la force des interactions non-covalentes mises en jeu (liaisons H, forces électrostatiques, effets hydrophobes, empilements π , etc.) jouent un rôle primordial. Des récepteurs à multiples sites de liaison convergents maximisent ces interactions coopératives.
3. *Effets de réorganisation* du récepteur dans une géométrie favorable à la liaison augmente l'efficacité de reconnaissance par diminution des coûts entropiques et entropiques.
4. *Effets de solvant* : le solvant influence les équilibres de complexation via sa compétition pour les sites de liaison et la solvataion différentielle des espèces. Des solvants peu compétitifs et structurés (effets hydrophobes) améliorent généralement la reconnaissance.

Des facteurs comme le pH, la température, la force ionique, etc. affectent la distribution des espèces chargées, la structuration du solvant, et donc les constantes d'association.

IV.1 Phénomène de la réversibilité

Le phénomène de réversibilité joue un rôle crucial en chimie supramoléculaire. Il fait référence à la capacité des interactions non covalentes entre les composants supramoléculaires à se former et à se dissocier de manière réversible en réponse à des stimuli externes, tels que des changements de température, de pH ou de concentration. Cette réversibilité est importante pour plusieurs raisons :

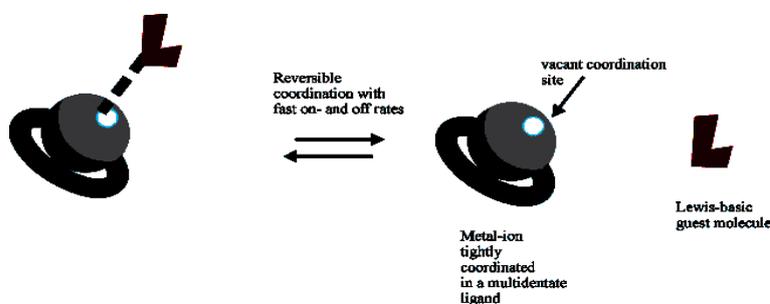


Figure 15 : Phénomène de la réversibilité [26]

1. **Dynamique et adaptabilité** : Les interactions réversibles permettent aux assemblages supramoléculaires de s'adapter rapidement aux changements environnementaux, ce qui leur

confère une dynamique et une flexibilité accrue. Cela peut être particulièrement avantageux dans des applications telles que la délivrance de médicaments, où des conditions physiologiques variables sont rencontrées[27].

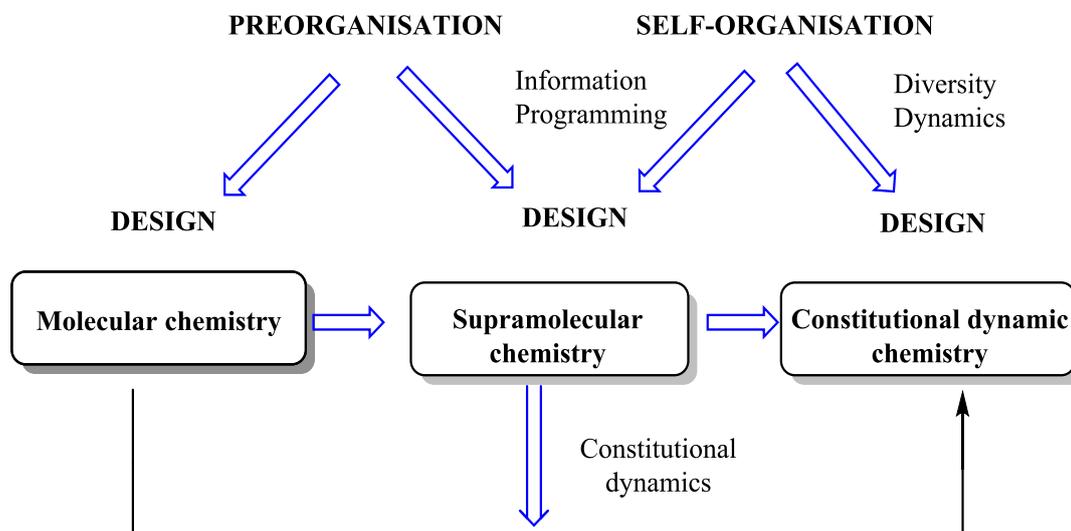


Figure 16 : Dynamique et adaptabilité supramoléculaire

- Conception et construction :** La réversibilité des interactions supramoléculaires facilite la conception et la construction de structures complexes à partir de blocs de construction simples. Les assemblages supramoléculaires peuvent être assemblés et désassemblés à volonté, permettant une manipulation précise de leur structure et de leurs propriétés [27].
- Catalyse et réactivité :** Les interactions réversibles peuvent faciliter les réactions catalytiques et les processus réactifs en permettant la formation temporaire de complexes entre les réactifs et les catalyseurs supramoléculaires[28]. Ces interactions temporaires peuvent accélérer les réactions en favorisant l'orientation et la proximité des réactifs.

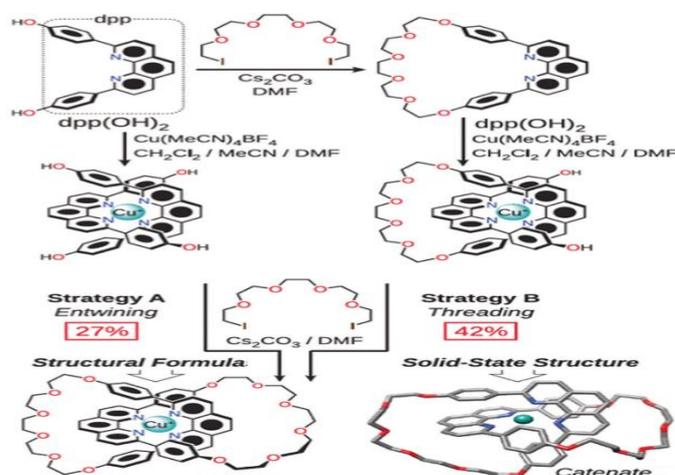


Figure 17 : Réactivité et réorganisation en chimie supramoléculaire

4. **Recyclage et réutilisation** : La réversibilité des interactions supramoléculaires permet souvent le recyclage et la réutilisation des composants. Après utilisation, les assemblages peuvent être désassemblés pour récupérer les composants individuels, qui peuvent ensuite être réassemblés pour de nouvelles applications[29].

En résumé, le phénomène de réversibilité est fondamental en chimie supramoléculaire car il confère aux systèmes supramoléculaires une adaptabilité, une flexibilité et une fonctionnalité remarquables, ouvrant la voie à une large gamme d'applications potentielles dans des domaines tels que la médecine, la catalyse et les matériaux fonctionnels.

IV.1 Application de la chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire trouve de nombreuses applications pratiques dans divers domaines.

1. **Délivrance de médicaments et thérapie photodynamique** : Les assemblages supramoléculaires jouent un rôle crucial dans le développement de nouvelles stratégies pour la délivrance de médicaments et la thérapie photodynamique (PDT). Les interactions hôte-invité basées sur des structures comme les cyclodextrines et les cucurbiturils permettent de créer des systèmes de délivrance de médicaments plus efficaces et ciblés, améliorant ainsi les traitements contre le cancer et d'autres maladies. Par exemple, les assemblages de porphyrines utilisés dans la PDT montrent une efficacité élevée dans le transfert d'électrons et la fluorescence, ce qui est essentiel pour l'imagerie biomédicale et le traitement des tumeurs[30].
2. **Détection et extraction de métaux** : Les interactions supramoléculaires sont exploitées dans la détection et l'extraction sélective de métaux lourds. Ces techniques sont particulièrement utiles pour le traitement des eaux usées et la récupération de métaux précieux à partir de minerais et de déchets nucléaires. Les capteurs supramoléculaires basés sur la reconnaissance spécifique des ions permettent une détection sensible et sélective des ions métalliques, offrant des solutions avancées pour les défis environnementaux et industriels[31].
3. **Matériaux réactifs et capteurs supramoléculaires** : Les matériaux supramoléculaires sont conçus pour répondre à des stimuli externes, tels que des changements de pH, de température ou de lumière, ce qui les rend utiles dans la fabrication de capteurs avancés et de dispositifs de diagnostic. Par exemple, les gels supramoléculaires peuvent être utilisés pour le développement de capteurs optiques et de systèmes de libération

contrôlée, améliorant ainsi les technologies de diagnostic médical et les dispositifs de surveillance environnementale[32]

IV.1 Perspective future de la chimie supramoléculaire

Les perspectives futures de la chimie supramoléculaire sont riches et prometteuses, avec un large éventail de développements potentiels dans plusieurs domaines :

1. **Matériaux fonctionnels et nanostructures** : La chimie supramoléculaire offre des opportunités pour la conception et la synthèse de nouveaux matériaux fonctionnels et nanostructures avec des propriétés sur mesure. Ces matériaux pourraient être utilisés dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, la photonique, et la catalyse[33].
2. **Délivrance de médicaments et thérapies ciblées** : Les assemblages supramoléculaires peuvent être utilisés pour concevoir des systèmes de délivrance de médicaments plus efficaces et ciblés, permettant une libération contrôlée et spécifique de médicaments aux sites d'action désirés dans le corps[34].
3. **Catalyse supramoléculaire** : Les catalyseurs supramoléculaires offrent des possibilités pour des réactions catalytiques sélectives et efficaces, avec des applications potentielles dans la synthèse de produits chimiques fins, la conversion d'énergie et la chimie verte[35].
4. **Biologie et médecine** : La chimie supramoléculaire joue un rôle croissant dans la compréhension des processus biologiques et dans le développement de nouvelles approches thérapeutiques. Des études sur les interactions moléculaires et la reconnaissance sélective peuvent conduire à de nouvelles avancées dans les domaines du diagnostic médical, de la thérapie génique et de la régénération tissulaire[36].
5. **Informatique moléculaire et nanotechnologie** : Les concepts supramoléculaires sont également explorés pour le développement de composants et de dispositifs nanotechnologiques, ainsi que pour la construction de systèmes informatiques moléculaires et de machines à l'échelle nanométrique[37].

IV.1 Application de la chimie supramoléculaire dans le traitement des eaux

La complexation des métaux lourds par des ligands moléculaire et supramoléculaire est un enjeu crucial pour la purification des eaux contaminées. Ces polluants représentent en effet une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine. Les récepteurs

supramoléculaires, conçus pour se lier spécifiquement à ces métaux via des interactions contrôlées comme la complexation ou les liaisons hydrogène, apportent des solutions innovantes.

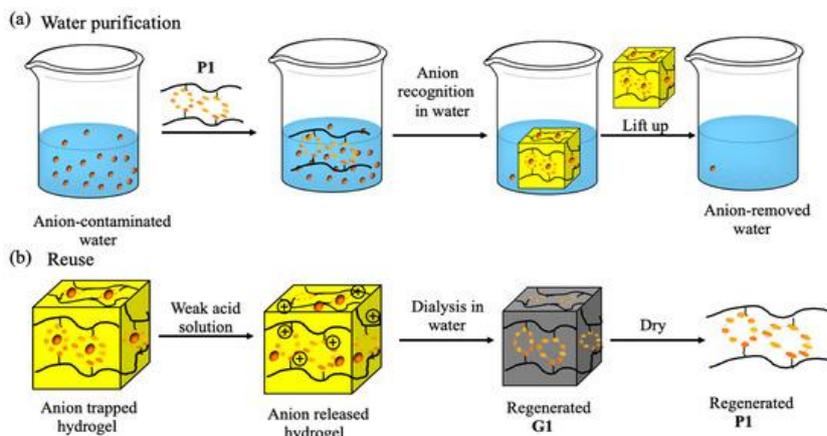


Figure 18 : Phénomène de dépollution de l'eau [38]

Ces systèmes moléculaires exploitent le potentiel de reconnaissance des molécules organiques qui peuvent former des complexes stables avec divers ions métalliques. Leur structure chimique est optimisée pour permettre l'étape primordiale de reconnaissance, indispensable avant tout piégeage efficace des métaux lourds.

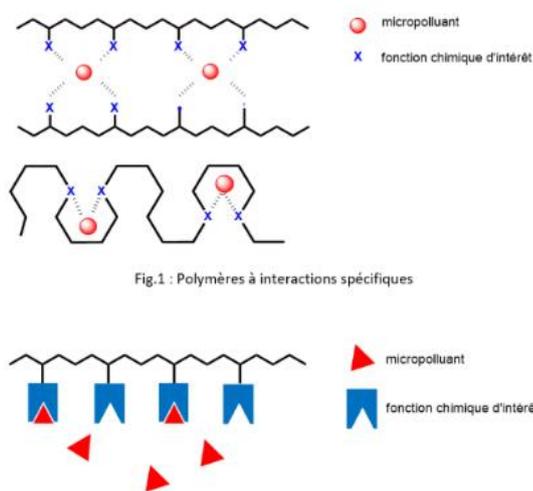


Figure 19 : Capture des polluants par les récepteurs appropriés [39]

Dans ces processus de reconnaissance moléculaire, les récepteurs forment une sphère de coordination autour des ions métalliques via leurs atomes donneurs. Les forces impliquées sont diverses : interactions électrostatiques avec le cation métallique, liaisons de coordination avec les doublets libres, accepteurs/donneurs pour stabiliser la géométrie de coordination. Le choix

judicieux des ligands et des fonctionnalités modulables permet de contrôler la sélectivité pour un métal donné.

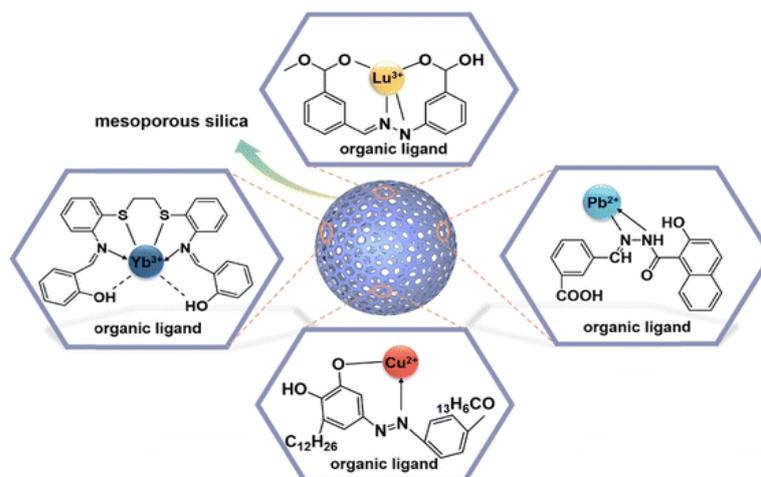


Figure 20 : Interactions électrostatiques avec le cation métallique [40]

Une caractéristique essentielle de ces systèmes est leur réversibilité. En effet, la complexation avec les métaux lourds à des récepteurs adéquats doit être un processus réversible, permettant la libération du métal pour son extraction et récupération après la capture initiale, mais aussi le recyclage du récepteur.

Ce phénomène critique de réversibilité est assuré par le choix des interactions mises en jeu. Ainsi, les liaisons de coordination métal-ligand, essentielles pour la reconnaissance, sont suffisamment labiles pour pouvoir être rompues sous l'effet de stimuli comme un changement de pH ou l'ajout des agents complexant.

Grâce à cette réversibilité, le récepteur peut être régénéré après utilisation et recyclé dans de nouveaux cycles de purification, optimisant son efficacité et son impact environnemental. Le métal quant à lui peut être récupéré, valorisé, ou éliminé de manière contrôlée après son extraction de l'effluent contaminé initial.

Detection of F⁻ and trace water in DMF solvent

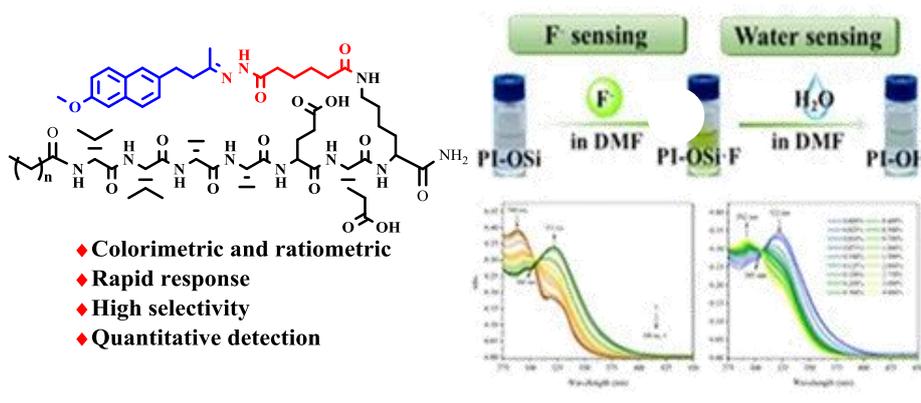


Figure 21 : Interaction avec les fluorures

V. La chimie des hydrazones

Les hydrazones, une classe privilégiée de ligands pour la reconnaissance moléculaire, sont obtenus par la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec une hydrazine via un groupe azométhine (C=N-NH₂). Ces composés représentent une catégorie importante de ligands en chimie de coordination et supramoléculaire [41].

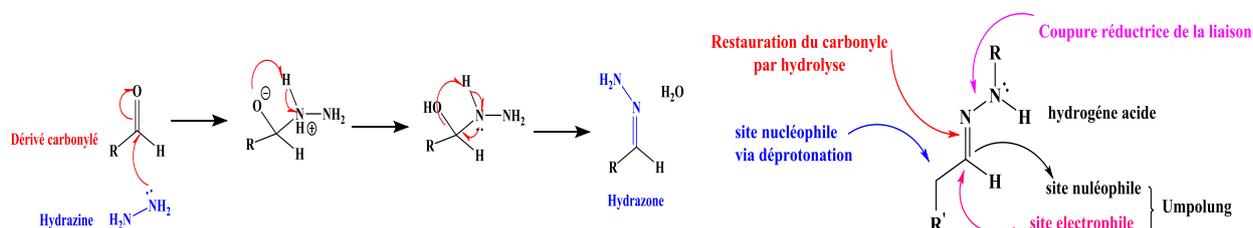


Schéma I.1 : formation et réactivité des hydrazones

Leur structure modulable et riche en sites donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène en fait des récepteurs prometteurs pour la reconnaissance d'ions, de petites molécules ou de biomolécules. Les hydrazones présentent un squelette π -conjugué avec un groupement C=N-N riche en électrons, ainsi que des parties aromatiques ou hétérocycliques pouvant être fonctionnalisées. Cette architecture leur confère des propriétés de transfert de charge intramoléculaire modulables et des bandes d'absorption intenses dans le visible. Elles peuvent également adopter diverses géométries (linéaires, courbées, macrocycliques) pour s'adapter aux substrats[41].

Formation de liaisons hydrogène : La présence du groupement C=N-NH dans les hydrazones leur confère une capacité importante à former des liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène peuvent être impliquées. La reconnaissance d'anions, les hydrazones se sont révélées

efficaces pour la reconnaissance d'espèces anioniques diverses via des interactions électrostatiques

La présence d'hétéroatomes donneurs (N, O, S) permet également la complexation de cations métalliques avec des propriétés de chromisme, luminescence ou activité catalytique intéressantes[42]. Outre la détection, les hydrazones trouvent des applications variées comme agents antibactériens, anti tumoraux, transporteurs transmembranaires [43].

V.1 Importance des hydrazones en chimie supramoléculaire

Les hydrazones jouent un rôle important en chimie supramoléculaire grâce à leur structure particulière:

1. La reconnaissance moléculaire, l'auto-assemblage et la formation d'architectures supramoléculaires complexes[44].
2. Géométrie planaire : Les hydrazones ont généralement une géométrie planaire due à la conjugaison du système π étendu. Cette planarité facilite l'empilement π - π et les interactions π - π , qui sont cruciales dans la construction de structures supramoléculaires ordonnées[45].
3. Flexibilité conformationnelle : Malgré leur géométrie planaire, les hydrazones possèdent une certaine flexibilité conformationnelle autour de la liaison C=N. Cette flexibilité peut être exploitée pour la conception de récepteurs moléculaires ou de capsules supramoléculaires capables de s'adapter à différentes géométries de substrats[45].
4. Propriétés de chélation : Le groupement hydrazone peut agir comme un ligand bidentate, permettant la chélation de certains ions métalliques. Cette propriété est utile pour la construction d'architectures métal-organiques et de matériaux hybrides[45].
5. Réactivité chimique : Les hydrazones peuvent subir diverses transformations chimiques, telles que l'hydrogénation, l'oxydation ou la condensation, ouvrant la voie à la synthèse de nouvelles structures supramoléculaires.

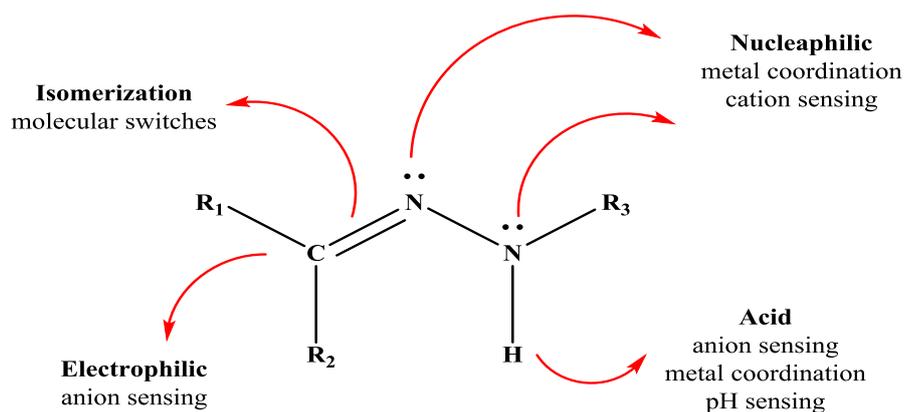


Figure 22 : Réactivité des hydrazones

Les hydrazones, de par leur structure moléculaire unique combinant un squelette conjugué riche en électrons avec des sites donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène, présentent des propriétés intéressantes pour la reconnaissance et la détection d'espèces anioniques. Plusieurs études récentes ont exploré leur potentiel comme récepteurs moléculaires pour différents types d'anions.

Par exemple, Kaur et al. ont rapporté en 2020 le développement de sondes hydrazones fluorescentes à base de naphthoquinone pour la détection sélective d'ions fluorure. Ils ont montré que la coordination du F^- modifiait les propriétés d'absorption/émission par transfert de charge intramoléculaire.[46]

Plus récemment, Ram Kumar^{et} son groupe ont synthétisé des hydrazones macrocycliques pour la détection colorimétrique et fluorométrique de métaux lourds. Leur mécanisme de reconnaissance implique des interactions électrostatiques et des transferts de protons.[47]

Dans une autre étude de 2023, Chen et al. ont conçu des hydrazones pyridiniques chirales pour la reconnaissance énantiosélective d'anions dérivés d'acides aminés via des liaisons hydrogène [48].

Les hydrazones offrent donc une grande modularité structurelle pour ajuster leurs propriétés de liaison à différentes géométries et charges anioniques. Les changements de transfert de charge associés permettent une transduction du signal de reconnaissance par des réponses optiques intéressantes (couleur, fluorescence).

Lee et al. (2022) ont étudié la complexation des cations de zinc (Zn^{2+}) avec des hydrazones dérivées de la pyridoxal. Ils ont montré que ces complexes présentent une forte fluorescence, ce qui les rend utiles comme sondes fluorescentes pour la détection des ions Zn^{2+}

dans des systèmes biologiques. Cette étude met en évidence l'importance des hydrazones dans la biochimie analytique et les sciences de la vie [49].

Une autre étude récente par Das et al. (2023) a porté sur la complexation des cations de nickel (Ni^{2+}) par des hydrazones macrocycliques. Ces complexes ont été étudiés pour leurs propriétés catalytiques dans les réactions de réduction électrochimique. Les résultats ont montré une amélioration significative de l'efficacité catalytique, ce qui souligne le potentiel des hydrazones pour des applications industrielles et environnementales [50].

L'équipe Chen et al. (2023) a synthétisé des complexes de cations de lanthanides (tels que Eu^{3+} et Tb^{3+}) avec des hydrazones. Ces complexes présentent des propriétés luminescentes uniques, ce qui les rend intéressants pour des applications dans les dispositifs optiques et les technologies d'affichage. L'étude a démontré comment les hydrazones peuvent être utilisées pour créer des matériaux avancés avec des propriétés optiques contrôlables .[51]

V.2 Applications biologiques des hydrazones

Les hydrazones ont suscité un intérêt considérable dans le domaine biologique en raison de leur polyvalence chimique et de leurs diverses propriétés pharmacologiques. Récemment, les hydrazones ont été utilisés comme composés biologiquement actifs et comme réactifs analytiques[52]. En raison de ces caractéristiques positives, les composés hydrazonés ont des diverses activités biologiques telles que l'activité anti-inflammatoire, analgésique, anticonvulsivante, antituberculeuse, antitumorale, antivirale, antioxydante et antimicrobienne [53].



Figure 22 : Diverses applications biologiques des hydrazones

Les hydrazones sont importantes dans plusieurs domaines médicaux tels que :

1. **Conception et découverte de médicaments :** Les chercheurs peuvent créer des composés ayant une certaine activité biologique en modifiant la structure des hydrazones. Cette adaptabilité est essentielle pour trouver de nouveaux médicaments avec des résultats thérapeutiques améliorés [54].
2. **Recherche biomédicale :** Parce que les hydrazones sont utiles dans le développement de sondes et d'agents d'imagerie, elles sont utilisées dans la recherche biomédicale. Leur capacité à s'engager avec des cibles biologiques particulières de manière sélective fait progresser le développement d'instruments de diagnostic [55].
3. **Agents antioxydants et Neuro protecteurs :** Les qualités antioxydantes de plusieurs hydrazones en font des agents prometteurs pour lutter contre les problèmes associés au stress oxydatif. D'autres recherches sur leurs propriétés neuroprotectrices sont en cours [56].
4. **Chimie médicinale :** Les hydrazones sont utiles dans le développement de médicaments car elles montrent un large éventail d'actions biologiques. Leur importance en chimie pharmaceutique est attribuée à leur antibactérienne, anticancéreuse et anti-inflammatoire caractéristique [57].
5. **Thérapie photodynamique :** Il a été démontré qu'une méthode de traitement du cancer qui consiste à activer les photosensibilisateurs pour provoquer la mort cellulaire est efficace avec certaines hydrazones [58].

Les hydrazones sont des produits chimiques polyvalents qui peuvent être utilisés dans un large éventail de réactions chimiques. Cette polyvalence souligne leur importance pour l'avancement de la science et de la technologie dans de nombreux domaines [59].

Chapitre 2 :

*Synthèse de nouveaux ligands
et étude de la détection des ions*

Les bases de Schiff, ou imines, sont des composés organiques contenant un groupement C=N qui jouent un rôle important en chimie supramoléculaire. Leur versatilité synthétique, leur capacité à former des interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène et les empilements π - π , leurs propriétés de coordination avec les métaux pour former des métallo-assemblages, leur capacité de reconnaissance moléculaire sélective et leurs propriétés photochromiques et fluorescentes font des bases de Schiff des briques élémentaires précieuses pour la construction de systèmes supramoléculaires complexes auto-assemblés, avec des applications prometteuses dans divers domaines :

L'imagerie biologique et capteur : Les bases de Schiff sont souvent utilisées en imagerie biologique en raison de leurs propriétés fluorescentes et de leur capacité à se lier sélectivement à certains ions métalliques, ce qui peut être utile pour visualiser des processus biologiques spécifiques [60]. Voici quelques points clés sur leur utilisation :

1. **Propriétés Fluorescentes** : Les bases de Schiff peuvent être modifiées pour émettre de la lumière fluorescente lorsqu'elles interagissent avec certains ions métalliques ou d'autres molécules spécifiques présentes dans les cellules biologiques. Cette capacité est exploitée pour l'imagerie en fluorescence, permettant de suivre des processus cellulaires en temps réel.
2. **Sélectivité et Sensibilité** : Les bases de Schiff peuvent être conçues pour se lier sélectivement à des ions métalliques comme le zinc, le cuivre, le fer, etc., qui jouent des rôles critiques dans la physiologie cellulaire. Cette sélectivité permet une détection précise et sensible de ces ions dans un environnement biologique complexe.
3. **Applications Biologiques** : En imagerie biologique, les bases de Schiff peuvent être utilisées pour étudier divers processus biologiques tels que le stress oxydatif, la signalisation cellulaire et la distribution des métaux dans les tissus vivants. Elles sont également prometteuses pour le diagnostic précoce de certaines maladies basées sur des déséquilibres métalliques.

Objectif du travail

Ce travail s'inscrit dans la continuité des efforts de recherche menés au sein de notre laboratoire de recherche, visant à explorer de nouveaux systèmes moléculaires pour la reconnaissance d'ions. Cette étude fait suite à une série de travaux antérieurs, réalisés par d'autres étudiants, qui ont permis d'approfondir progressivement les connaissances dans ce domaine.

Initialement, les travaux se sont concentrés sur les dérivés de Tétrathiafulvalène (TTF) molécules complexes offrant des propriétés remarquables [61]. Par la suite, l'attention s'est portée sur des systèmes plus simples, dans le but de faciliter leur synthèse et leur étude. Cette évolution a conduit à l'exploration de ligands aromatiques, combinant une complexité structurale réduite avec des propriétés de reconnaissance prometteuses [62,63].

Au cours de cette étude, nous avons exploré la fonctionnalisation des noyaux pyridinés et phénanthrolinés en faisant varier les substituants greffés sur ces plateformes moléculaires. En introduisant judicieusement des groupements électroattracteurs ou électrodonneurs, nous avons cherché à moduler finement les propriétés électroniques de ces systèmes récepteurs dépassant le cadre des ligands monodentés classiques.

Cette approche de design moléculaire rationnel visait à développer des récepteurs multidentés optimisés, dotés d'une affinité et d'une sélectivité accrues lors de la complexation avec diverses espèces ioniques cibles.

I. Synthèse de ligand à base de Schiff

I.1 Analyse rétro synthétique

La synthèse de nos molécules d'intérêts comportant un ligand aromatique azoté et une fonction hydrazone, sont envisageables selon l'approche rétro synthétique décrite dans le schéma.

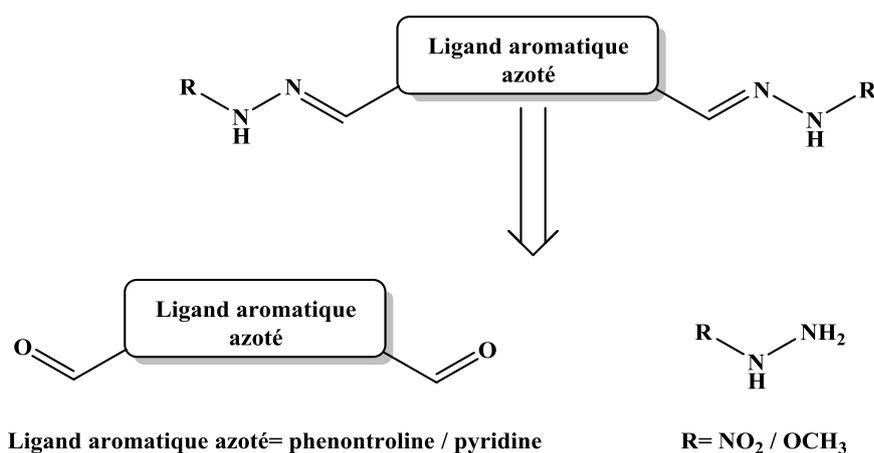


Schéma II. 1 : Analyse rétro synthétique des molécules d'intérêts

La synthèse de ces structures pourrait être réalisée par une réaction de condensation entre un bis-aldéhyde ponté par une pyridine et une hydrazine appropriée.

I.2 Synthèse du ligand MS1

Le schéma ci-dessous illustre une réaction de condensation menée entre les deux fonctions : un dialdéhyde (synthétisé au sein du laboratoire LMOH)[61] et une hydrazine commerciale en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique.

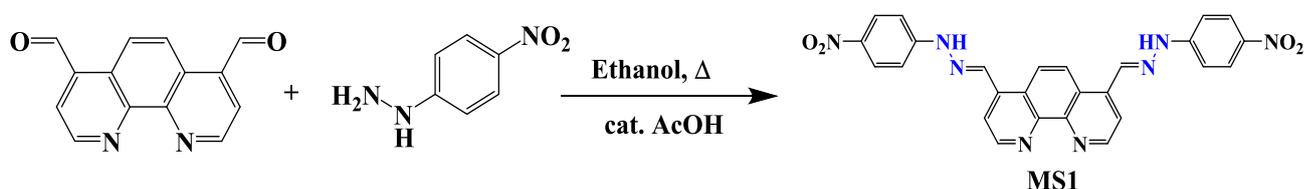


Schéma II.2: Synthèse du ligand MS1

La synthèse du ligand MS1 a été réalisée suivant un protocole en deux étapes. Dans un premier temps, un équivalent de 1,10-phénanthroline-4,7-dicarbaldéhyde a été dissous dans l'éthanol, et la solution a été portée à reflux. Quelques gouttes d'acide acétique ont ensuite été ajoutées au milieu réactionnel. Une solution éthanolique de 4-nitrophénylhydrazine monohydraté (1,1 équivalents) a alors été additionnée goutte-à-goutte sous agitation et à reflux. Après deux sur deux nuits supplémentaires afin de consommer les réactifs résiduels. Le produit attendu a

précipité dans le milieu réactionnel. Le précipité a été filtré, permettant d'isoler le ligand MS1 sous forme de poudre avec un rendement de 55 %.

I.3 Synthèse MS2 et MS3

Comme le montre le schéma ci-contre, la condensation est réalisée entre 2,6-diformylpyridine et la 4-nitrophenylhydrazine pour MS2 et 4-méthoxyphenylhydrazine pour MS3 en adaptant le même protocole que celui de MS1.

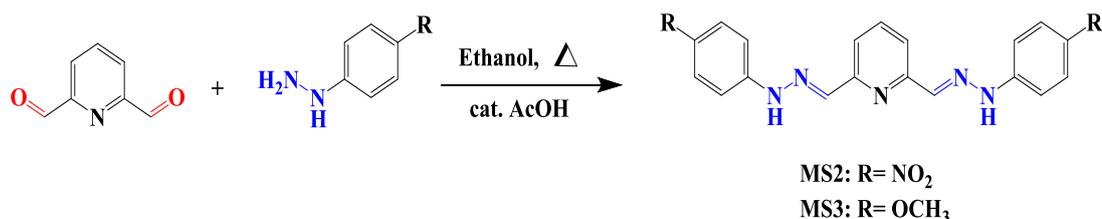


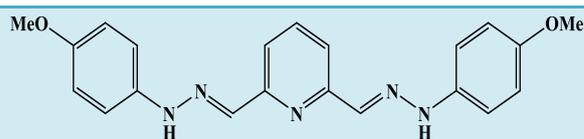
Schéma II.3 : Synthèse des ligands MS2 et MS3

Les produits désirés précipitent dans le milieu réactionnel et récupérés par une filtration. Après séchage dans le dessiccateur, le MS2 et MS3 sont obtenus sous forme de poudres colorées avec un rendement de l'ordre de 28 % et 16,7 % pour MS2 et MS3 respectivement. Ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques, contrairement au MS1 qui est peu soluble seulement dans le DMSO.

Les caractéristiques physicochimiques des produits préparés sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Les caractéristiques physicochimiques des ligands MS2 et MS3

Ligands	Aspect et couleur	Rdt(%)	Pf(C°)
<p>4,7-bis((2-(4-nitrophenyl)hydrazineylidene)méthyl)-1,10-phenanthroline (MS1)</p>	Poudre rouge brique	55	244
<p>2,6-bis((2-(4-nitrophenyl)hydrazineylidene)méthyl)pyridine (MS2)</p>	Poudre orange	28	276



2,6-bis ((2-(4-méthoxyphenyl)hydrazineylidene) methyl) pyridine (MS3)

**Poudre
pourpre**

17

269

I.4 Mécanisme réactionnel

Au point de vue mécanistique l'insertion d'un noyau aromatique azoté entre deux noyaux aromatique identiques via un lien espaceur hydrazoné peut être réalisé selon le mécanisme proposé décrit dans le schéma ci-dessous :

Etape 1 : Protonation du groupement carbonyle catalysée par l'acide acétique

Etape 2 : Addition nucléophile de l'hydrazine sur le carbone électrophile

Etape 3 : Transférer d'un proton de l'hydrazine à l'oxygène

Etape 4 : Elimination d'une molécule d'eau et régénération de l'acide acétique.

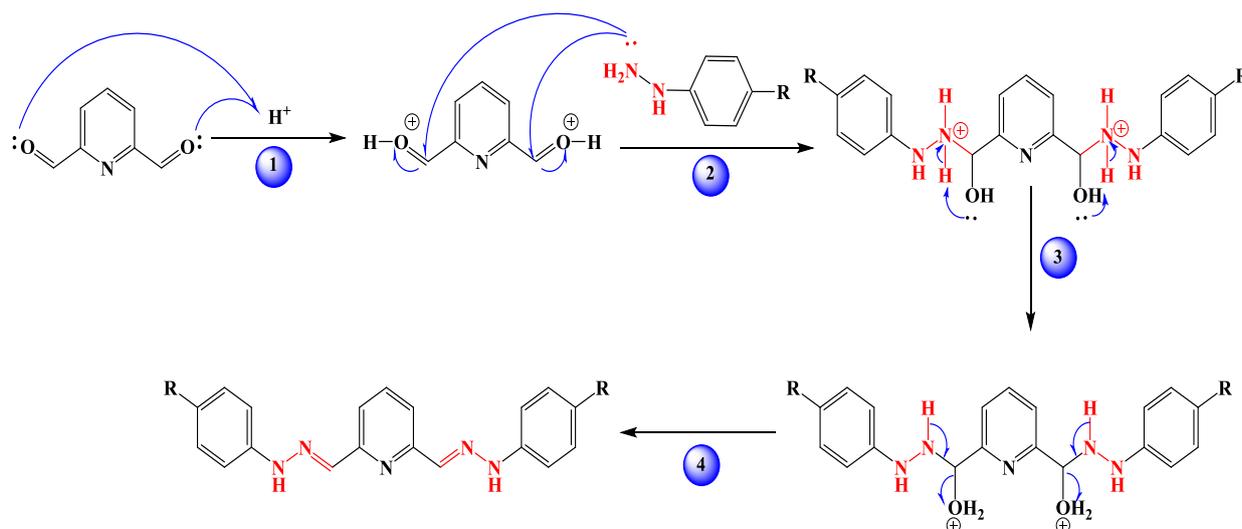


Schéma II.4 : Mécanisme réactionnel de la synthèse des ligands MS2 et MS3

II. Caractérisation des ligands par les méthodes spectrales

Les ligands obtenus ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible et la réflexion totale atténuée (ATR). L'identification par résonance magnétique nucléaire (RMN) est en cours de réalisation.

II.1 La spectrophotométrie d'absorption électronique

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative, cette technique permet d'accéder à des informations sur les propriétés physico structurales et l'identification des groupements fonctionnels des composés inorganiques et organiques fortement conjugués, des matériaux de transition et des complexes.

Les ligands titrés ont été solubilisés dans un milieu de DMSO avec des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M et les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre **SHIMADZU UV-1601 (PC) S** à température ambiante dans la gamme 200-800 nm. En utilisant des cuves en quartz de trajet optique $l=1$ cm.

• Ligand MS1

La figure suivante montre la superposition des spectres d'absorption du : ligand MS1, 1, 10-phénanthroline-4,7-dicarbaldéhyde et le 4-nitrophénylhydrazine (NPH).

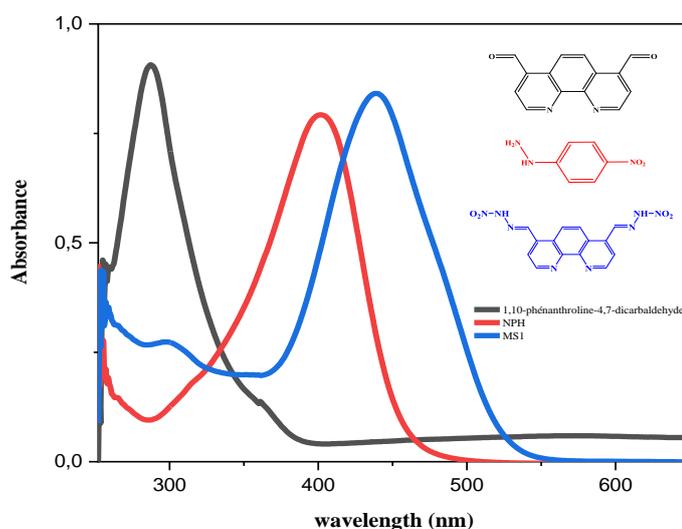


Figure 1 : Spectre UV-Visible de 1, 10-phénanthroline-4,7-dicarbaldéhyde, NPH et MS1 (10^{-5} M)

L'analyse du spectre de 1,10-phénanthroline-4,7-dicarbaldéhyde indique la présence d'une seule bande d'absorption intense à $\lambda = 287$ nm, associée à une transition de type : $n \rightarrow \pi^*$. Le spectre de 4-nitrophénylhydrazine montre la présence d'une bande localisée à 405 nm associée à une transition de type : $\pi^* \rightarrow \pi^*$.

La comparaison du spectre du récepteur MS1 avec les spectres des produits de départ (1, 10-phénanthroline-4,7-dicarbaldehyde et NPH) indique des changements au niveau des bandes d'absorption. En effet, le spectre de la molécule cible montre l'existence de deux bandes d'absorption vers les hautes énergies, dont l'une est moins intense localisée à $\lambda = 254$ nm, associées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et un épaulement situé à $\lambda = 298$ nm. La deuxième bande est plus intense située dans la région du visible vers $\lambda = 439$ nm attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

- **Ligand MS2**

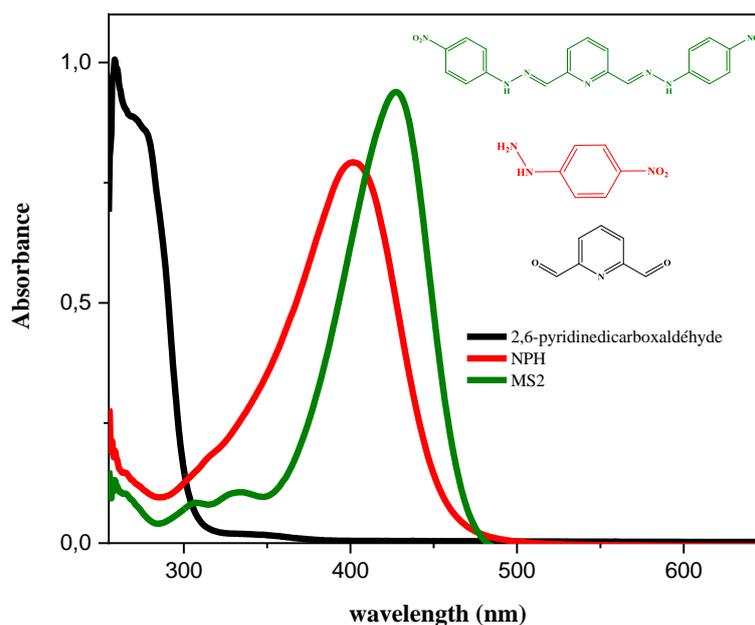


Figure 2 : Spectre UV-Visible de 2,6-diformylpyridine, 4-nitrophenylhydrazine et MS2 (10^{-5} M)

L'analyse du spectre de 2,6-diformylpyridine indique la présence de deux bandes, la première la plus intense est observée à $\lambda = 259$ nm et la deuxième à $\lambda = 275$ nm, associée aux transitions de type : $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement. Le spectre de 4-nitrophenylhydrazine montre la présence d'une bande localisée à $\lambda = 405$ nm associée aux transitions de type : $\pi \rightarrow \pi^*$.

La comparaison du spectre du récepteur **MS2** avec les spectres des produits de départ (2,6-diformylpyridine et NPH) indique des changements au niveau des bandes d'absorption. En effet, le spectre de la molécule cible montre l'existence de deux bandes d'absorption vers les hautes énergies, dont l'une est moins intense localisée à $\lambda = 255$ nm, associées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ caractéristiques du système insaturé et deux épaulements localisés à $\lambda = 305$ nm et $\lambda = 331$ nm. La deuxième bande est plus intense située dans la région du visible vers $\lambda = 427$ nm attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

- **Ligand MS3**

Nous avons également réalisé l'enregistrement du spectre d'absorption UV-Visible pour le récepteur **MS3** dans les mêmes conditions que précédemment, La figure montre la superposition des spectres d'absorption du ligand MS3, 2,6-diformylpyridine et le 4-méthoxyphenylhydrazine

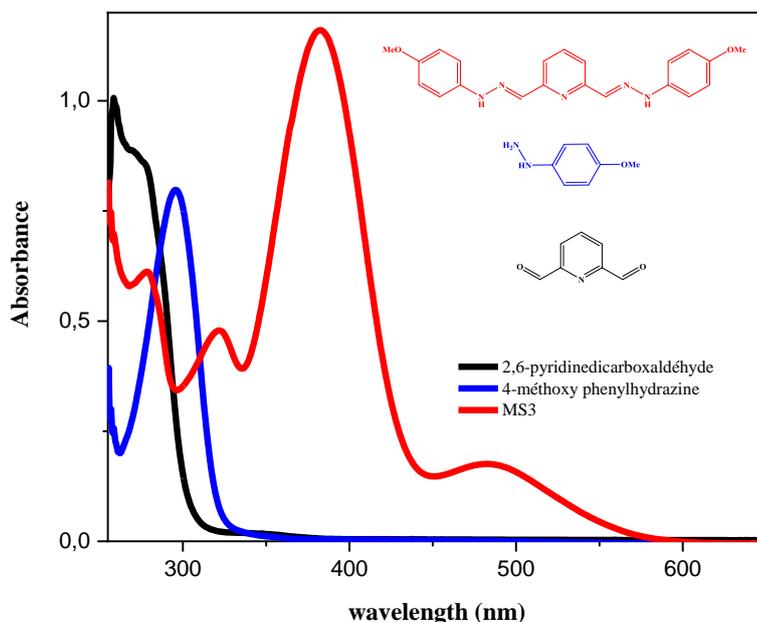


Figure 3 : Spectre UV-Visible de 2,6-diformylpyridine,4-méthoxyphenylhydrazine et MS3 (10^{-5} M)

La comparaison des spectres des composés MS1, MS2 et MS3 avec ceux des produits de départ (1, 10-phénanthroline-4,7-dicarbaldehyde, 2,6-diformylpyridine et 4-nitrophénylhydrazine (NPH) et 4-méthoxyphenylhydrazine) révèle des changements significatifs au niveau des bandes d'absorption :

- La présence de cycles dans le MS1(phénanthroline) a engendrer un effet bathochrome par rapport aux MS2 et MS3 (pyridine)
- La présence des groupements Nitro dans le ligand MS2 par rapport aux groupements Méthoxy dans le ligand MS3 a engendré un effet bathochrome.

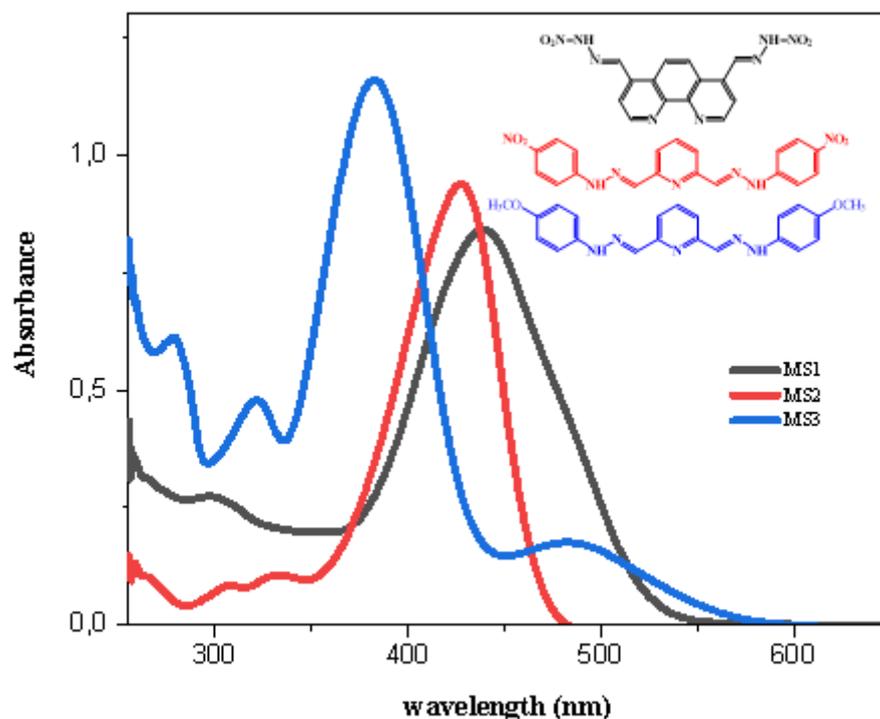


Figure 4 : Spectre UV-Visible des ligands MS1, MS2 et MS3

Les longueurs d'ondes et les coefficients d'extinction moléculaire des ligands sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Longueur d'ondes et coefficient d'extinction molaire de des ligands

Ligand	λ (nm)	ϵ (cm ¹ .M ⁻¹)
MS1	440	15009
MS2	427	18818
MS3	383 – 484	21723 – 3288

En résumé, ces observations suggèrent que la condensation conduit à la formation d'une nouvelle molécule présentant des propriétés spectroscopiques distinctes, notamment des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ caractéristiques.

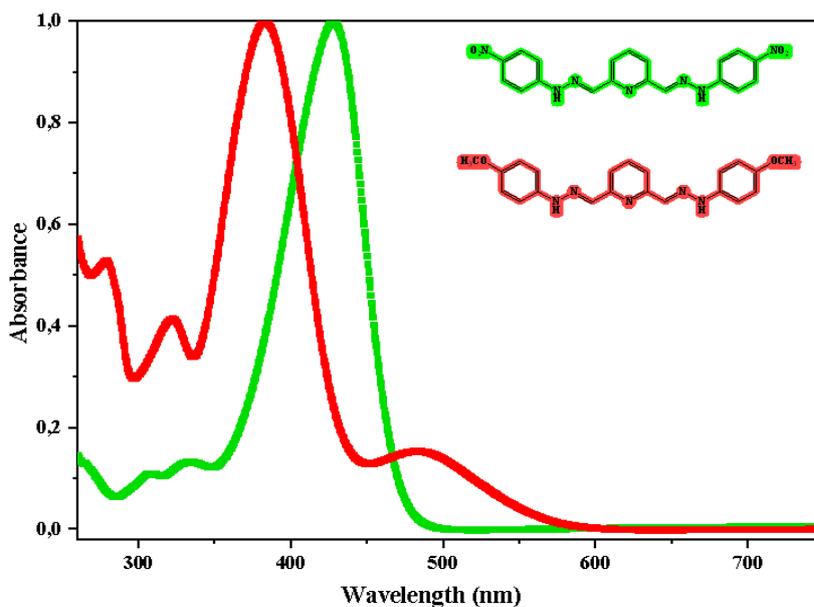


Figure 5 : Spectre UV-Visible des ligands MS2 et MS3

Comme le montre la figure 5, les spectres d'absorption des ligands MS2 et MS3 présentent une différence notable dans les maxima d'absorption, avec des bandes d'absorption principalement observées dans la région du visible, ce qui est caractéristique des dérivés hydrazoniques [64].

Le groupe nitro, groupe fortement électroattracteur, exerce un déplacement bathochrome (vers des longueurs d'onde plus élevées) dans le spectre d'absorption UV-visible de composé MS2 ($\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$). Tandis que le groupe méthoxy est un groupe donneur d'électrons, mais il est moins électroattracteur que le groupe nitro. Il entraîne un effet mésomère (effet +M) et un effet inductif (effet +I) modérés sur la molécule. L'effet principal de ce groupe est un déplacement hypsochrome (vers des longueurs d'onde plus courtes) avec ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$) dans le spectre d'absorption UV-Visible de composé MS3.

En résumé, les substituants nitro et méthoxy en position para du noyau aromatique ont des effets opposés sur les propriétés spectroscopiques des composés synthétisés avec un décalage de 44 nm. Ces effets sont dus aux différences dans la capacité des groupes à moduler la densité électronique dans le système conjugué.

II.2 La spectroscopie Infrarouge

Les spectres ATR sont enregistrés pour étudier les modes de vibration d'élongation et de déformation des groupements fonctionnels et ainsi pour fournir des informations sur la dynamique structurale du ligand. Les affectations des différentes vibrations des ligands ont été effectuées à température ambiante dans la gamme 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre **JASCO TECHNICAL OFFICE**.

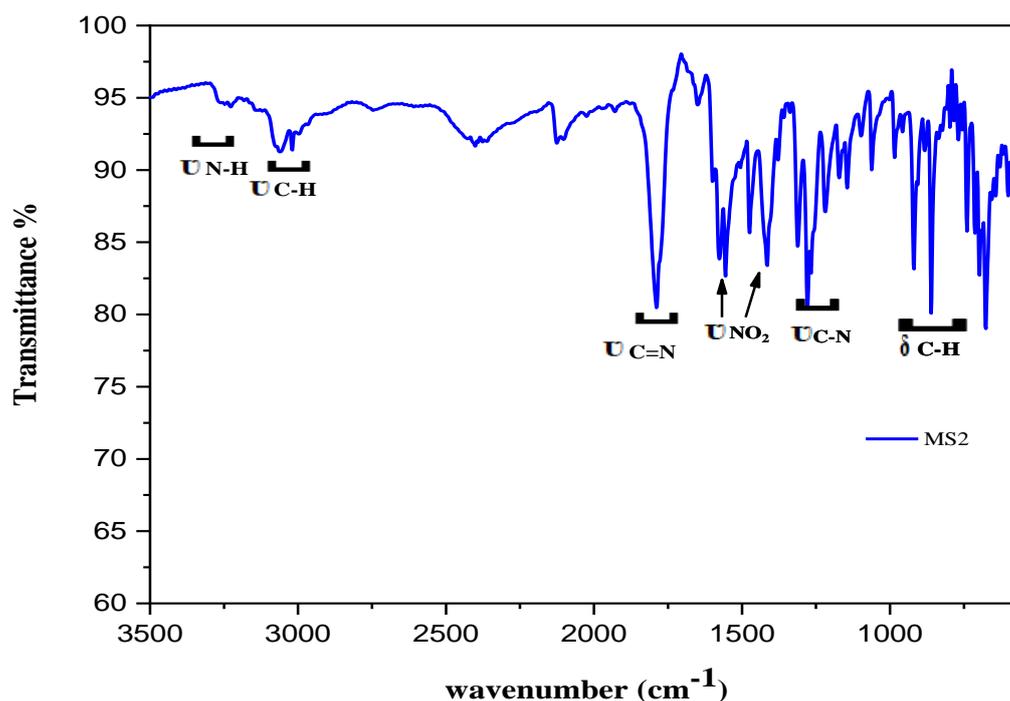


Figure 6: Spectre IR du ligand MS2

Les spectres IR des ligands préparés confirment la disparition des bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde de ligand aromatique azoté [ν (C—H) à 2850 cm^{-1} et ν (C=O) à 1740 cm^{-1}] et l'apparition des deux absorptions caractéristiques du groupement hydrazine : la première ν (=CH) a 3188 cm^{-1} et 3420 cm^{-1} correspondante à la fonction amine (N-H), et la deuxième entre 1488 et 1640 cm^{-1} correspondante à la fonction imine (N=CH). Des vibrations ν (NO₂), σ (C—H) aromatique sont observables aux valeurs respectives 1279 et 840 -709 cm^{-1} .

II.3 Etude des propriétés de solvatochromisme

L'effet solvatochrome désigne le changement des propriétés d'absorption UV-Visible (longueur d'onde, intensité) d'une molécule en fonction de la polarité du solvant utilisé. Cet effet implique un déplacement des bandes d'absorption en énergie, bathochrome (vers le rouge) et

hypsochrome (vers le bleu). Il trouve son origine dans les différentes interactions soluté-solvant selon la polarité du milieu. En particulier, il reflète la stabilisation différentielle de l'état fondamental et de l'état excité par solvation. Les molécules les plus sensibles à l'effet solvatochrome sont celles possédant un moment dipolaire élevé et/ou pouvant subir un transfert de charge intramoléculaire (ICT) lors de l'excitation. C'est le cas des composés "push-pull" avec des groupements donneurs et accepteurs conjugués. Plus le solvant est polaire, plus la bande de transfert de charge ICT est déplacée vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De plus, L'amplitude du déplacement bathochrome est liée à la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. Donc, l'effet solvatochrome donne ainsi des informations sur la redistribution électronique lors de l'excitation et constitue un outil pour l'étude des processus de transfert de charge.

Afin d'étudier l'influence des solvants sur les propriétés d'absorption, les spectres UV-Visible des ligands MS2 et MS3 ont été enregistrés dans plusieurs solvants organiques de polarités variées : Méthanol (MeOH), Diméthylsulfoxyde (DMSO), Acétonitrile (ACN), Diméthylformamide (DMF), Acétate d'éthyle (AcOEt), Dichlorométhane (DCM), Tétrahydrofurane (THF) et Toluène.

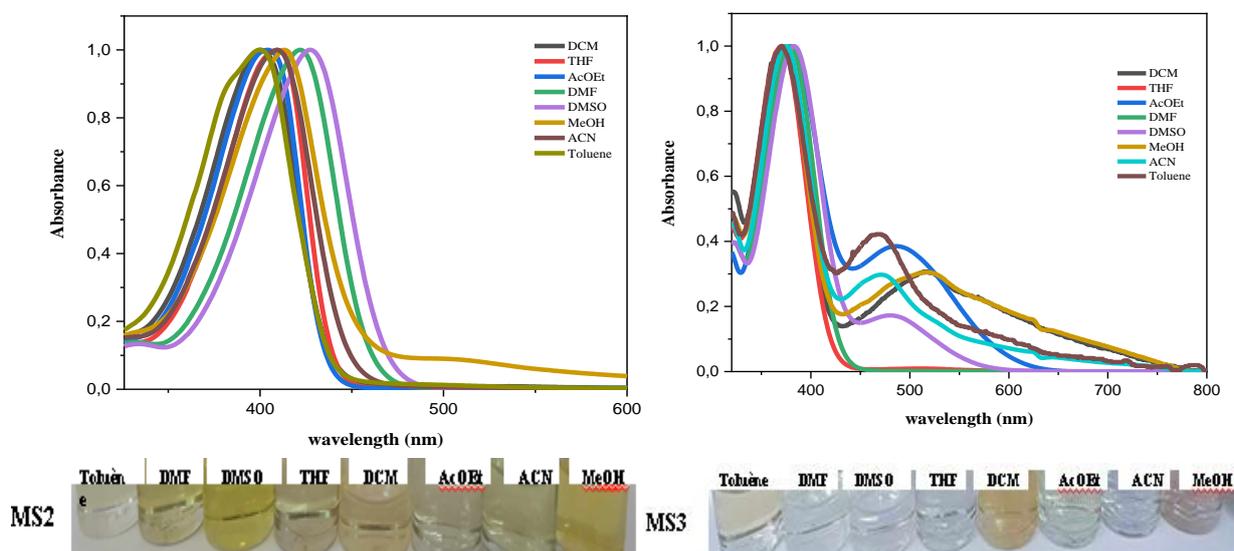


Figure 7 : Spectre d'absorption des ligands MS2 et MS3 effet solvatochrome MS2/MS3 et leurs effet chromique dans different solvant ($10^{-5}M$)

Les mesures ont été réalisées à une concentration d'environ $10^{-5}M$ à Température ambiante, les résultats (Figure 7) indiquent que dans la gamme de longueurs d'onde étudiées la bande caractéristique des deux ligands est influencée par la nature des solvants utilisés.

Tableau 3 : Données spectrale d'absorption pour les ligands MS2 et MS3 dans différents solvants organiques de polarités différentes

Solvant	MS2		MS3	
	λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ .M ⁻¹)
DCM	400	20050	372 – 518	18815 – 5830
THF	410	19944	371	18815
AcOEt	405	20050	380 – 486	18915 – 7328
DMF	422	19944	379	18815
DMSO	427	19970	382 – 484	18815 – 5730
MeOH	413 – 510	19944 - 1786	371 – 514	18815 – 5584
ACN	409	20100	375 – 471	18815 – 5584
Toluène	399	20026	371 – 470	18815 – 8026

Les résultats indiquent que, dans les gammes de longueurs d'onde étudiées la bande d'absorption intense des deux hydrazones est influencée par la nature du solvant utilisé. En effet, cette bande présente un solvatochromisme positif et se déplacent vers les grandes longueurs d'onde (vers le rouge) dans le sens de l'augmentation de la polarité des solvants, ce qui reflète une stabilisation accrue de l'état excité dans les solvants polaires et confirme une transition de transfert de charge intermoléculaire.

III. Etudes de la reconnaissance des ions

III.1 Reconnaissance des anions

Les fonctions hydrazones, avec leurs groupe NH, peuvent former des liaisons hydrogène avec les anions. Cela en fait des candidats promoteur pour la reconnaissance des anions et des cations dans diverses applications.

Dans cette optique, nous avons voulu étudierez comportement de détection colorimétrique de nos ligands vis-à-vis les anions et les cations.

Pour surveiller l'évolution des spectres lors de l'addition progressive de différents solutions d'anions : fluorures (F⁻), bromures (Br⁻), dihydrogenophosphates (H₂PO₄⁻) tétrafluoroborates (BF₄⁻) et Perchlorate (ClO₄⁻), et hydrogensulfates (HSO₄⁻) pris sous forme de

sels de tétrabutylammonium suite leur solubilité dans les solvants organiques. Pour les cyanures (CN⁻) sous la forme un sel minéral (sel de potassium). Le titrage a été réalisé avec une solution de MS2 et MS3 dont la concentration et d'ordre de 10⁻⁵ M.

Notons que le spectre de ligand MS2 montre la présence de deux bandes d'absorptions, une intense à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et une moyenne à $\lambda = 301 \text{ nm}$. Semblablement, le ligand MS3 absorbe dans le domaine de visible à $\lambda = 382 \text{ nm}$ et un épaulement ($\lambda = 322 \text{ nm}$).

a) Effet chromique

L'effet chromique lors de la détection des anions fait référence à la coloration résultante qui se produit lorsque des réactifs spécifiques réagissent avec des ions anioniques dans une solution. Cette coloration peut être utilisée comme indicateur visuel pour déterminer la présence ou l'absence d'un anion particulier dans un échantillon. L'effet des anions sur les ligands préparés est illustré sur la figure suivante :

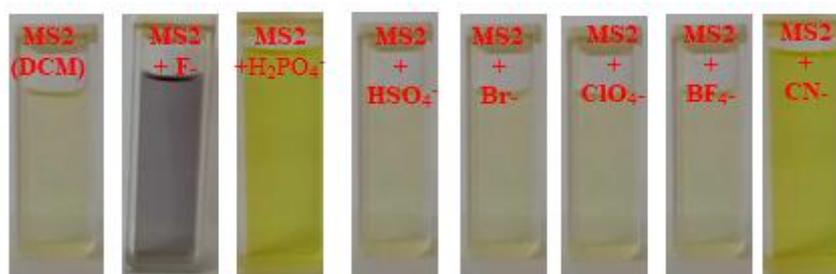


Figure 8 : Effet chromique des anions sur MS2

Comme le montre la figure 8, le changement de couleur a été observé qu'avec les fluorures (F⁻), la couleur a viré du jaune claire au violet clair et du jaune claire au jaune verdâtre pour dihydrogenophosphates (H₂PO₄⁻) et les cyanures (CN⁻), pour les anions hydrogensulfates (HSO₄⁻) un léger changement de couleur a été observé. Cependant, aucun changement de couleur n'a été observé pour MS3 avec ces anions. Pour expliquer ces observations, un titrage par UV-Vis a été réalisé par addition progressive de micro-volumes d'une solution de différents anions.

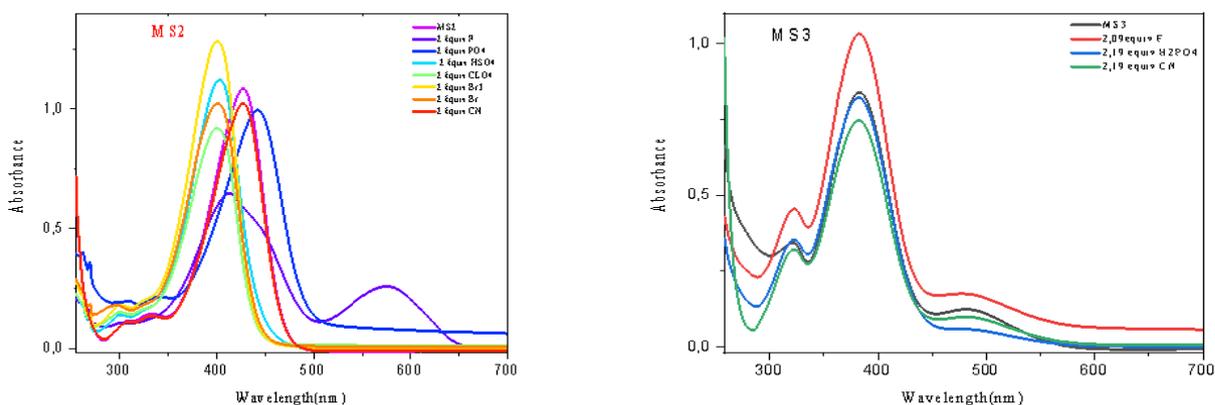


Figure 9: Spectre UV-Visible du ligand (a) MS2 en présence de 2 équiv de F^- , $H_2PO_4^-$, CN^- , HSO_4^- , Br^- , Br_3^- , BF_4^- , ClO_4^- et (b) MS3 en présence de 2 équiv de F^- , $H_2PO_4^-$, CN^- .

Comme le montre la figure 9, l'addition des micros-ajouts des anions fluorures, dihydrogenophosphates et cyanures se traduit par une modification significative sur les propriétés optiques de ligand MS2. Tandis que, l'ajout de plus de 4 équivalents de ces anions n'entraîne aucune modification notable dans les spectres d'absorption de MS3. Notant également qu'aucune signature colorimétrique n'a été observée lors de dosage avec 4 équivalents des autres anions (Br^- , Br_3^- , BF_4^- et ClO_4^-) dans une solution de MS2. L'absence de modification des propriétés spectroscopiques en présence de ces anions implique que ces derniers sont inertes envers ce type de ligands.

a) Influence des ions : F^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- , CN^- par MS2

L'étude a été menée avec le récepteur MS2 ($10^{-5}M$, DCM) avec l'ajout des quantités croissantes de F^- , HSO_4^- , CN^- ($10^{-3} M$; DCM) à Température ambiante. La superposition des spectres d'absorption mesurés est présentée dans la figure suivante :

L'étude a été menée avec le récepteur MS2 ($10^{-5}M$, DCM) avec l'ajout des quantités croissantes de F^- , HSO_4^- , CN^- ($10^{-3} M$; DCM) à Température ambiante. La superposition des spectres d'absorption mesurés est présentée dans la figure suivante :

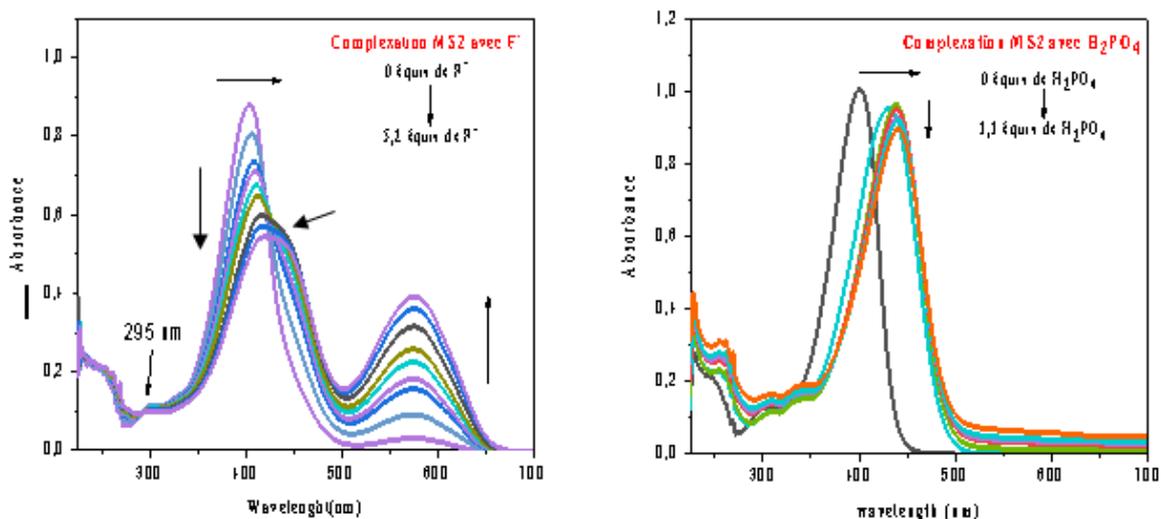


Figure 10 : Spectre UV-Vis de MS2 en présence de F^- , $H_2PO_4^-$

- Lors de l'ajout d'ions fluorure à une solution contenant le ligand MS2, une diminution de la bande initiale est observée, accompagnée d'un déplacement bathochrome prononcé de 174 nm. Une nouvelle bande émerge à $\lambda = 575$ nm. Deux points isobestiques apparaissent à $\lambda = 298$ nm et $\lambda = 426$ nm, ce qui explique le changement de couleur visuel (jaune pâle au violet clair).
- L'ajout de $H_2PO_4^-$ a entraîné également une diminution de la bande initiale accompagnée d'un déplacement bathochrome de 42 nm, le point isobestique est apparu à $\lambda = 240$ nm.

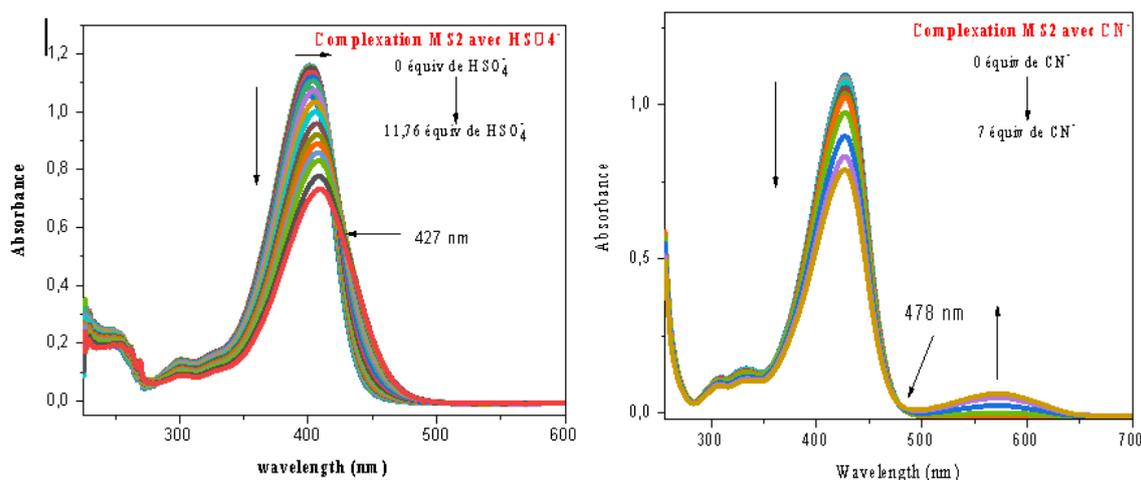


Figure 11 : spectre Uv-Vis de MS2 en présence de HSO_4^- et CN^-

- Pour les spectres enregistrés lors de l'ajout de plus de 10 équivalents des ions HSO_4^- , on observe une diminution de la bande initiale, un léger déplacement bathochrome de 5 nm, ainsi que l'apparition d'un point isobestique à $\lambda = 427$ nm.

- Concernant les anions cyanures, l'addition de 7 équivalents de CN^- favorise la décroissance de l'absorbance de la bande caractéristique en faveur d'une deuxième bande à $\lambda = 574 \text{ nm}$. Un point isobestique apparaît à $\lambda = 478 \text{ nm}$.

Le mode de liaison proposé du ligand MS2 avec le fluorure a été montré dans le schéma 4. La déprotonation du groupement N-H de l'hydrazone attribué à une forte interaction de liaison hydrogène entre le ligand MS2 et l'anion F^- a amélioré la délocalisation des électrons, ce qui diminue l'énergie de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Ceci a été rendu compte avec l'aide de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption près de 575 nm. Ainsi, l'intensité de bande initiale du ligand à 400 nm diminue ayant pour résultat la formation de la couleur violet d'œil nu. En conséquence, les propriétés électroniques du ligand auront comme conséquence les changements de couleur visibles et l'aspect de la nouvelle bande à plus longue longueur d'onde.

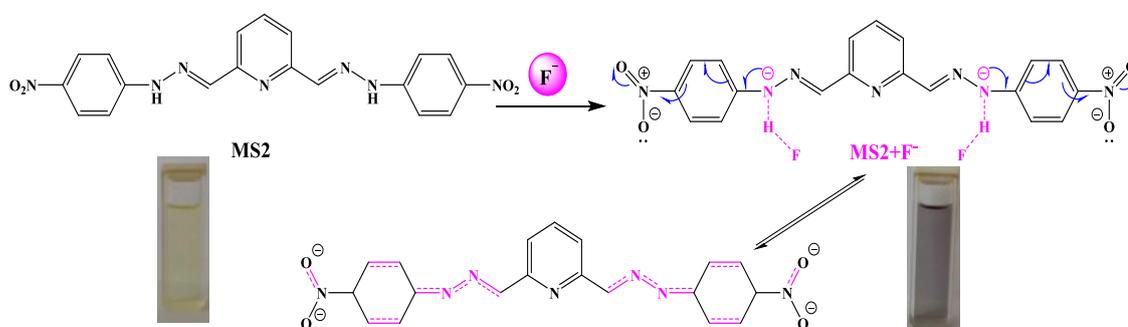


Schéma II.5 : Mécanisme proposé lors de l'interaction entre l'anion fluorure avec le ligand MS2

b) Détermination de la stœchiométrie du complexe formé

Plusieurs approches analytiques ont été développées pour déterminer la stœchiométrie du complexe formé lors d'un dosage. Parmi ces approches la méthode de « Job Plot » connue également sur le nom de « Méthode de Variation Continue ». La dénomination de cette méthode provient du travail de P. Job, qui a proposé, pour la première fois, cette approche en 1928 [65-66].

Cette méthode consiste à préparer une série de solutions contenant l'hôte et l'invité dans des proportions variables, de sorte qu'une gamme complète des rapports molaires soit disponible. La condition principale requise par la méthode est que la concentration totale (hôte+invité) soit la même pour chaque solution. Le paramètre que l'on détermine expérimentalement est la variation (augmentation ou diminution) de l'absorbance d'une bande d'absorption de l'hôte ou de l'invité qui est sensible à la formation du complexe. La position du maximum indique la

stœchiométrie du complexe, Si la courbe de job plot est maximale, pour une fraction molaire de 0.5, la stœchiométrie la même pour chaque solution. Le paramètre que l'on détermine expérimentalement est la variation (augmentation ou diminution) de l'absorbance d'une bande d'absorption de l'hôte ou de l'invité qui est sensible à la formation du complexe. La position du maximum indique la stœchiométrie du complexe, Si la courbe de job plot est maximale, pour une fraction molaire de 0.5, la stœchiométrie du complexe est 1 : 1. Pour une stœchiométrie 1:2 le job plot n'est plus symétrique et le maximum de la courbe est décalé (Figure 12), dans un sens ou dans l'autre selon que l'on repart des données de l'hôte ou de l'invité [67, 68].

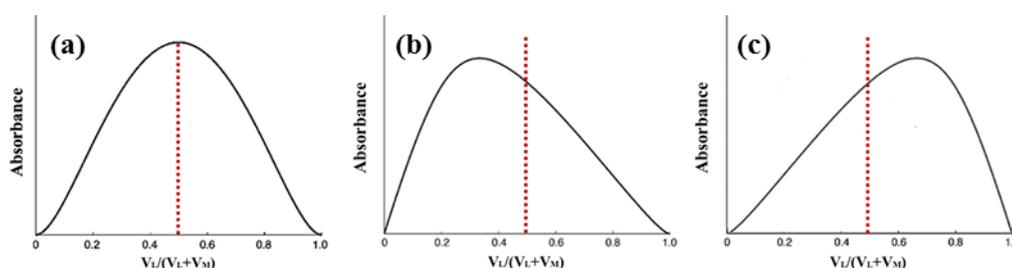


Figure 2 : (a) Illustration d'un job plot pour une stœchiométrie 1 : 1. (b, c) Illustration d'un job plot pour une stœchiométrie 1 : 2

Afin de comprendre l'interaction de liaison entre le ligand et les anions F^- et $H_2PO_4^-$, des expériences ont été menées pour tracer le tracé de Job avec des concentrations des anions variables. La Figure 13 représente le tracé du ligand MS2 (10^{-5} M en DCM) avec une absorbance maximale de 0,3 M d'ion $H_2PO_4^-$. Ce résultat indique que le ligand MS2 lie l'anion dihydrogénophosphate pour former un complexe avec un rapport 1:2 M de ligand et d'ion $H_2PO_4^-$.

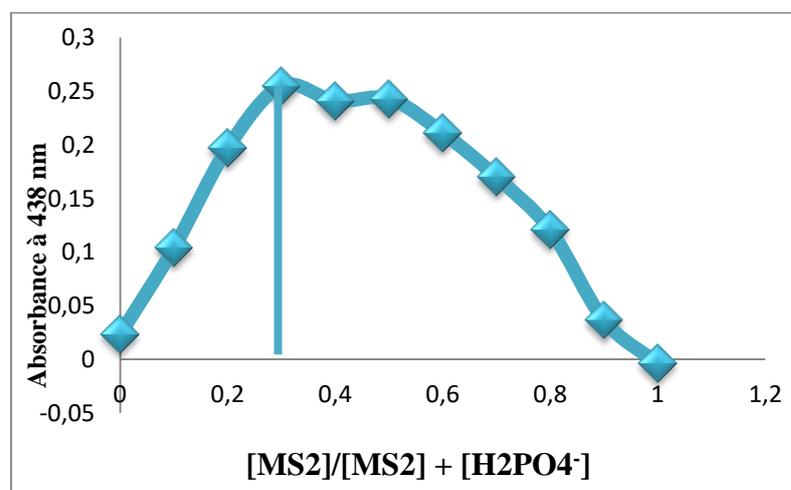


Figure 13 : Job plots obtenus à partir des données d'absorbance du ligand MS2 lors de l'interaction avec $H_2PO_4^-$

III.2 Reconnaissance des cations

Cette partie est dédiée à l'étude du comportement de nos ligands vis-à-vis les métaux de transition. La spectroscopie UV-Visible considérée la méthode la plus utilisée pour étudier les phénomènes de complexation, lorsqu'un ligand se lie à un ion métallique pour former un complexe, les transitions électroniques dans le système peuvent être modifiées, entraînant des changements dans les propriétés d'absorption UV-Visible par rapport au ligand libre.

Afin d'examiner l'influence des cations métalliques sur les propriétés optiques de nos récepteurs, nous avons effectué des expériences de complexation par spectroscopie UV-Visible avec plusieurs cations métalliques : Cu (II), Fe (III), Fe (II), Hg (II), Zn (II), Cr (III), et Al(III). Pour se faire, une quantité croissante de sel métallique ($\sim 10^{-4}$ M) est introduite dans une solution de ligand ($\sim 10^{-5}$ M) dans le dichlorométhane (DCM) à température ambiante. Après chaque ajout un spectre est enregistré et l'évolution de la titration est suivie par superposition des spectres.

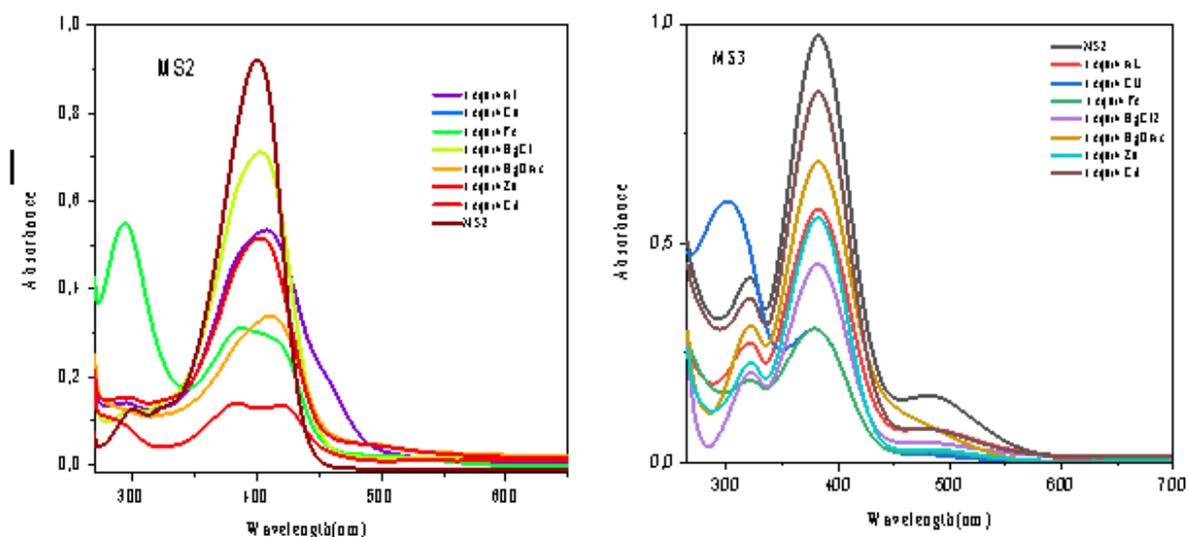


Figure 14 : MS2 en présence de deux équivalents d' Al^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , CuCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 et HgOAc

a) Complexation des cations par le MS2

Ce dosage est effectué avec une solution de MS2 (10^{-5} M) dans le DCM) avec Al^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} (10^{-4} M) dans Température ambiante.

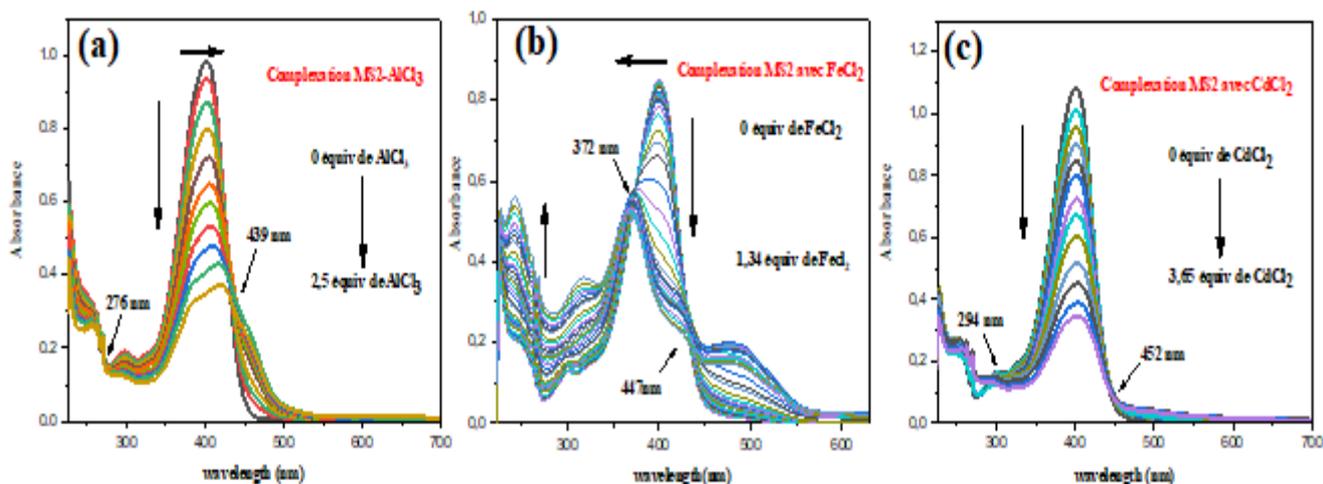


Figure 15 : Titrage UV-Visible de MS2 avec Al^{3+} , Fe^{2+} et Cd^{2+}

Les micro-ajouts progressifs des ions Al^{3+} , Fe^{2+} , et Cd^{2+} à la solution de MS2 entraînent une diminution des bandes principales, avec un déplacement bathochrome de 24 nm pour Al^{3+} et un déplacement hypsochrome de 32 nm pour Fe^{2+} . De plus, la présence de deux points isobestiques pour Al^{3+} (294, 452 nm), Fe^{2+} (372, 447 nm), et Cd^{2+} (276, 439 nm) ces changements dits significatifs indiquent l'affinité du ligand MS2 pour ces métaux.

b) Complexation des métaux : $CuCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ et $HgOAc$

Le dosage est effectué avec une solution de MS2 (10^{-5} M) dans le DCM) avec $CuCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ et $Hg^{2+}(OAc)$, ($10^{-4}/10^{-4}/10^{-4}/10^{-5}$) à T° ambiante.

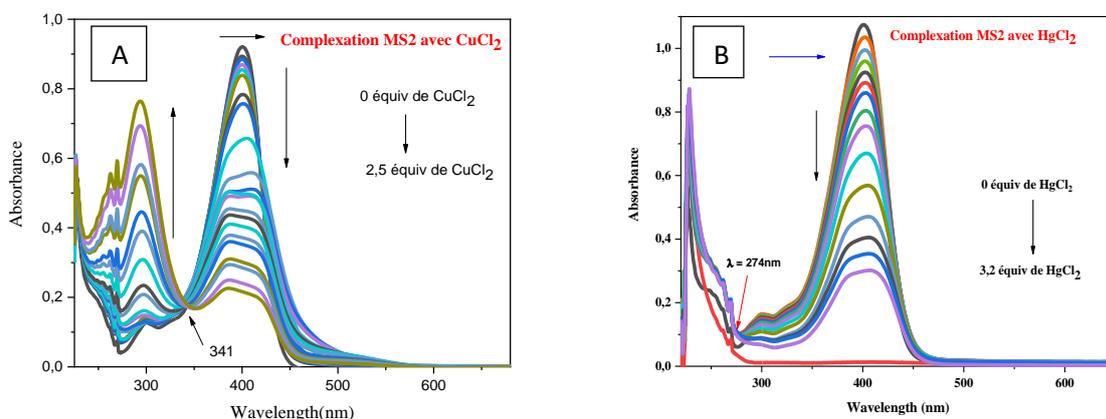


Figure 16 : Titrage UV-Visible de MS2 avec A : Cu^{2+} , B : Hg^{2+}

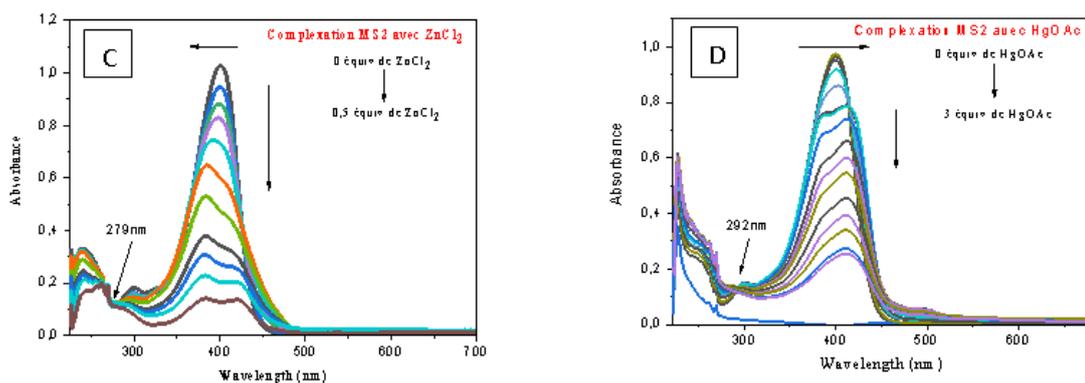


Figure 17 : Titrage UV-Visible de MS2 avec C : Zn^{2+} , D : $Hg^{2+}(OAc)$

L'analyse des spectres obtenus montre une diminution de la bande initiale accompagnée d'un déplacement bathochrome de 13, 10, et 16 nm pour les ions Cu^{2+} , Hg^{2+} , et $Hg^{2+}(OAc)$ respectivement, ainsi qu'un déplacement hypsochrome de 20 nm pour l'ion Zn^{2+} . De plus, la présence de points isobestiques à 341, 274, 276, et 292 nm pour les ions Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , et $Hg^{2+}(OAc)$ respectivement, confirme une bonne complexation de MS2 avec ces métaux lourds.

c) Complexation avec le $CuCl_2$ avec MS3

De façon similaire, la complexation de MS3 est réalisée en présence des quantités croissantes de chlorure de Cuivre (II).

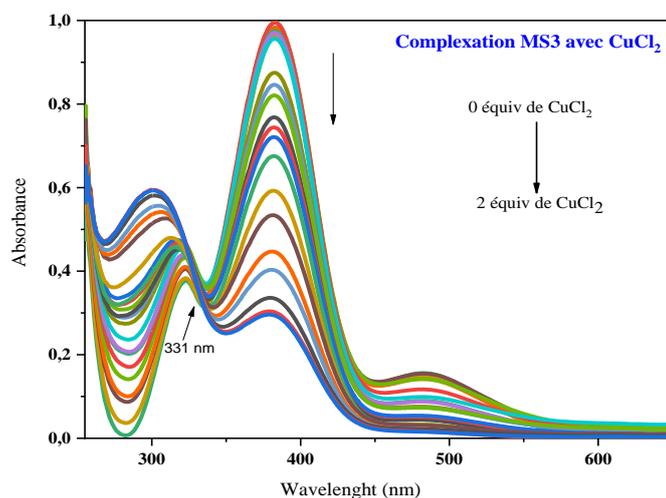


Figure 18 : spectre UV-Vis de MS3 en présence de $CuCl_2$

Cette fois-ci l'addition du $Cu(II)$ sur une solution de MS3 provoque une diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques avec l'apparition d'un point isobestique à $\lambda = 331$ nm confirme une bonne complexation de MS3 avec le cuivre.

IV. Evaluation de l'activité anti-oxydante

La mesure du potentiel antioxydant est réalisée en déterminant les produits résultant de l'oxydation ou en évaluant l'aptitude à piéger des radicaux ; Nous avons choisi parmi de nombreux modes d'expression de cette mesure d'utiliser le pourcentage d'inhibition (EI) (DPPH, ABTS) et / ou l'équivalence en vitamine C (TAC) obtenu par spectrophotométrie. Les deux types de tests que nous avons utilisés pour évaluer l'activité antioxydante des produits sont : le test DPPH et le test FRAP.

IV.1 Test de piégeage du radical DPPH

a) Principe

La méthode de mesure du pouvoir antioxydant par le DPPH (2,2- Diphényl-picrylhydrazine) repose sur la capacité d'un composé à réduire le radical DPPH°. La réduction se traduit par un changement de couleur de la solution qui vire du violet au jaune en présence d'un composé antiradicalaire. La réaction est alors quantifiée en mesurant l'absorbance de la solution par spectrophotométrie à 490 nm. Le changement de la coloration du violet au jaune est proportionnel au pouvoir antioxydant [69, 70].

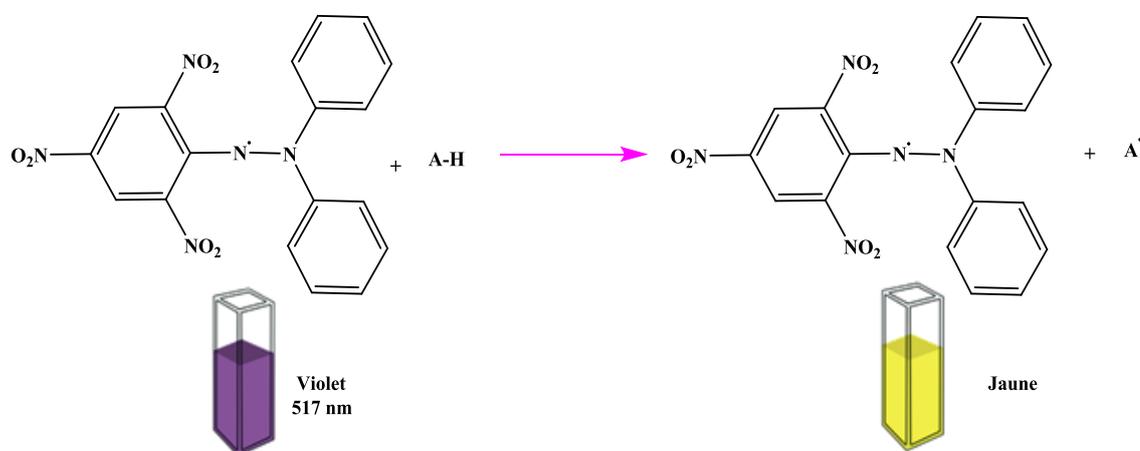


Figure 19 : Mécanisme de réaction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) avec antioxydant.

A : H = piégeur de radicaux antioxydants; A = radical antioxydant.

b) Mode opératoire

L'activité du piégeage du radical DPPH a été mesurée selon le protocole décrit par LOPES-LUTZ et al (2008). 100µl de chaque solution de DMSO de l'échantillon à différentes concentrations sont ajoutés à 1600 µl de solution méthanoïque du DPPH. Parallèlement, un témoin négatif est préparé en mélangeant 100 µl de DMSO avec 1600 µl de la solution de DPPH. La lecture d'absorbances est faite contre un blanc pour chaque concentration à 517 nm après 10

min d'incubation à l'obscurité et à température ambiante. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard ; (acide ascorbique) dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons et pour chaque concentration.

La capacité à piéger le radical libre DPPH a été calculée comme pourcentage d'inhibition (I%) en utilisant l'équation suivante :

$$PI \% = \frac{A0 - A1}{A0} \times 100$$

Où ; A0 : absorbance du blanc. A1 : absorbance de l'échantillon.

L'activité antioxydante est exprimée ensuite par la valeur de IC50 en µg/ml, les valeurs de l'IC50 ont été déterminées graphiquement par la régression linéaire l'inhibition en fonction de la concentration ; sachant que l'IC50 est la concentration efficace d'antioxydante nécessaire pour le piégeage et la réduction de 50% d'une mole du radical DPPH.

IV.2 Dosage du pouvoir réducteur FRAP

a) Principe

Le pouvoir réducteur d'un échantillon est associé à son pouvoir antioxydant. Cette technique a été développée pour mesurer la capacité des échantillons testés à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ en fer ferreux (Fe^{2+}), dont la couleur est verte qui est proportionnelle au pouvoir réducteur des échantillons. En effet le Fe^{3+} participe à la formation du radical hydroxyle par la réaction de Fenton. L'absorbance du milieu réactionnel est déterminée à 700 nm [71, 72]. Une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des échantillons testés.

Le principe de ce test est basé sur la réaction chimique suivante :

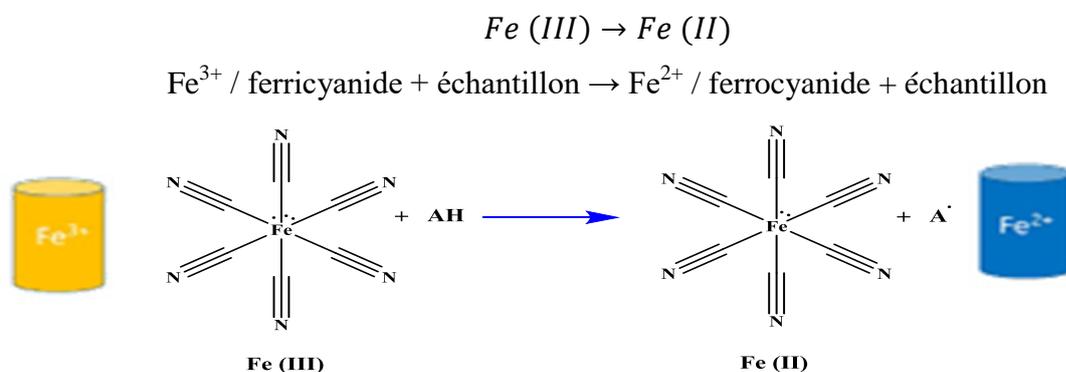


Figure 20 : Mécanisme réactionnel intervenant lors du test FRAP

b) Méthode de dosage

Dans un tube à essai en verre contenant 100 µl de solution d'échantillon à différentes concentrations (15,625-31,25-62,5-125-250-500 et 1000) µM, ont été ajoutés 400 µl de tampon phosphate (0,2M : pH 6,6) puis 500 µl de potassium hexacyanoferrate [K₃Fe (CN)₆] 1% dans l'eau distillée. L'ensemble est incubé à 50 °C pendant 20 minutes. Un volume de 500 µl d'acide trichloracétique (10%) est ensuite ajouté. Un aliquote de 500 µL de surnageant est transféré dans un autre tube auquel ont été ajoutés 400 µl d'eau distillée et 100 µl de FeCl₃ 1% fraîchement préparé dans de l'eau distillée. Un blanc sans échantillon est préparé dans les mêmes conditions en remplaçant l'échantillon par DMSO.

La lecture de l'absorbance du milieu réactionnel se fait à 700 nm contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'échantillon par le DMSO qui permet de calibrer l'appareil (UV-VIS spectrophotomètre).

Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard ; l'acide ascorbique dont l'absorbance a été mesuré dans les mêmes conditions que les échantillons. Une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des échantillons testés.

L'activité antioxydante liée au pouvoir réducteur des échantillons est exprimée en Pouvoir Réducteur (PR) à l'aide de la formule suivante :

$$PR = \frac{A0 - A1}{A0} \times 100$$

Ou A0 : absorbance de l'échantillon.

A1 : absorbance du blanc.

A. Test DPPH

Nous avons déterminé les valeurs des IC₅₀ d'échantillon et de l'antioxydant à partir des représentations graphiques PI%=f(C) (Figure 4). Ce graphe montre la croissance de l'inhibition en fonction de la concentration, lorsque la concentration de l'extrait augmente dans la solution la capacité à réduire le radicale DPPH augmente, ce qui montre l'activité antioxydant de cet extrait.

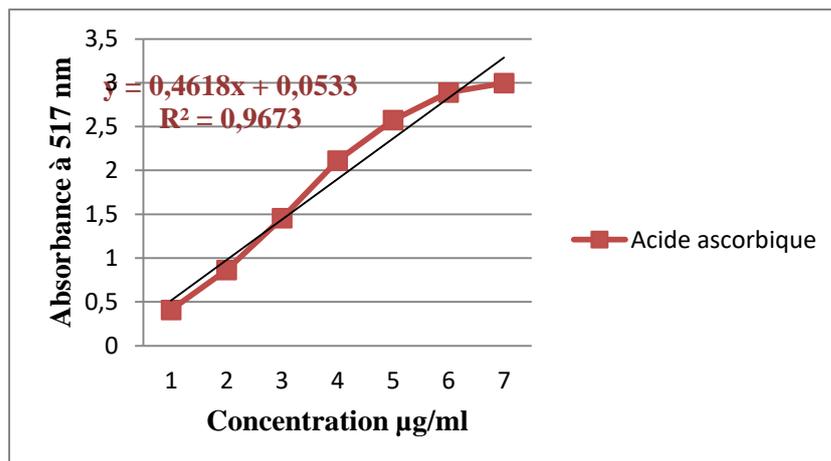


Figure 21 : Activité antiradicalaire de l'acide ascorbique

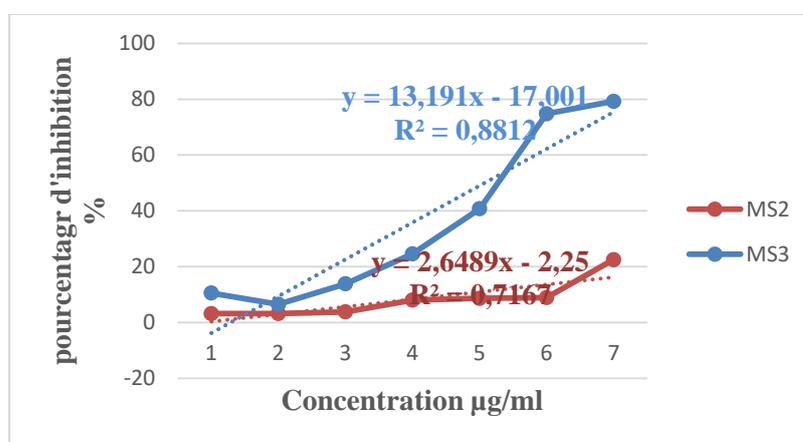


Figure 22 : Résultats de l'activité antioxydante des produits MS2 et MS3 par la méthode DPPH.

D'après les résultats représentés dans la figure 3 et 4, le pourcentage d'inhibition du radical libre augmente avec l'augmentation de la concentration pour l'acide ascorbique ainsi que pour les deux produits.

- ✓ L'acide ascorbique utilisé comme antioxydant standard a montré un effet maximal de $96,73 \pm 0,002$ envers le radical DPPH à une concentration de $1000 \mu\text{g/ml}$.
- ✓ Le pourcentage d'inhibition des produits MS2 et MS3 sont inférieurs à l'acide ascorbique pour toutes les concentrations utilisées.
- ✓ Le produit MS2 provoque un pourcentage d'inhibition de $3,20 \pm 0,05$ et $22,51 \pm 0,30$ pour un minima et un maxima de concentration respectivement.
- ✓ Le produit MS3 a révélé un pouvoir antioxydant important à la plupart des concentrations utilisé. Cependant, à la concentration $500 \mu\text{g/ml}$ et $1000 \mu\text{g/ml}$ il présente une activité antioxydante très satisfaisante de $74,23 \pm 0,13$ et $79,23 \pm 0,05$ respectivement. En effet, à

faible concentration il montre un pouvoir d'inhibition de 40,77 % à une concentration de 250 µg/ml.

Ces pourcentages sont accompagnés par un changement de couleur (mauve-jaune), ce qui confirme la formation de la forme réduite du radical DPPH.

B. Test FRAP

La présence des réducteurs dans les échantillons provoque la réduction de Fe³⁺/ complexe ferricyanide à la forme ferreuse. Par conséquent, Fe²⁺ peut être évalué en mesurant et en surveillant l'augmentation de la densité de la couleur bleu dans le milieu réactionnel à 700 nm.

Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau 06**) et présentés dans la figure

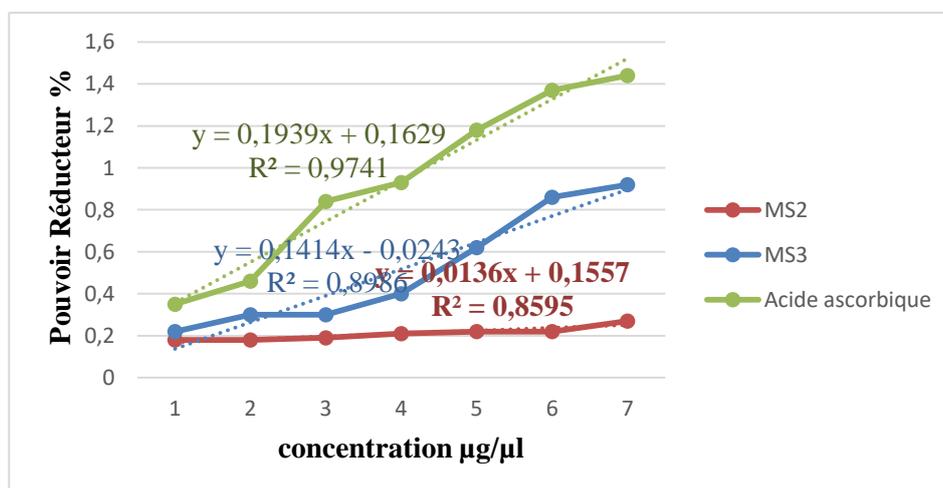


Figure 23 : Pouvoir réducteur des produits MS2 et MS3 testés par la méthode FRAP

A partir des résultats obtenus (figure 5), on remarque que le pouvoir réducteur des échantillons est dose dépendante (concentration dépendante) c'est-à-dire que la capacité de réduction de fer est proportionnelle à l'augmentation de la concentration des échantillons.

Les résultats obtenus montrent que la capacité des échantillons de réduire le Fer est largement inférieure à celle de l'acide ascorbique.

A une concentration de 1000 µg/ml l'échantillon MS3 révèle un pouvoir réducteur plus forte de l'ordre $0,92 \pm 0,13$, tandis que l'échantillon MS2 montre une valeur plus faible, à la même concentration, qui est de l'ordre $0,27 \pm 0,00$.

Le pouvoir réducteur de l'échantillon MS2 est nettement inférieur par comparaison au standard l'acide ascorbique (tableau 2) qui enregistre une absorbance ne dépassant pas 0,2 à une concentration de 1000 µg/ml.

Discussion

L'activité antioxydante des deux produits synthétique MS2 et MS3 a été précédemment étudiée en utilisant les tests DPPH et FRAP, qui ont été rapportés ici avec de l'acide ascorbique servant de témoin positif. Nous pouvons avoir une idée du potentiel antioxydant des deux produits MS2 et MS3, le transfert de données dans ces derniers avec le contrôle positif de l'acide ascorbique. En comparant ces transformations de données, on peut rapidement comprendre l'activité anti-oxydante en les comparants efficacement à la norme.

Les résultats obtenus indiquent clairement la présence d'un effet antioxydant pour le produit MS3 par rapport au produit MS2. De plus, la présence du groupement électrodonneur (méthoxy) dans sa structure a affecté sur l'effet anti radicalaire de ce dernier. Contrairement avec le MS2, la présence du groupement électroattracteur (nitro) est d'une importance cruciale pour diminuer son activité.

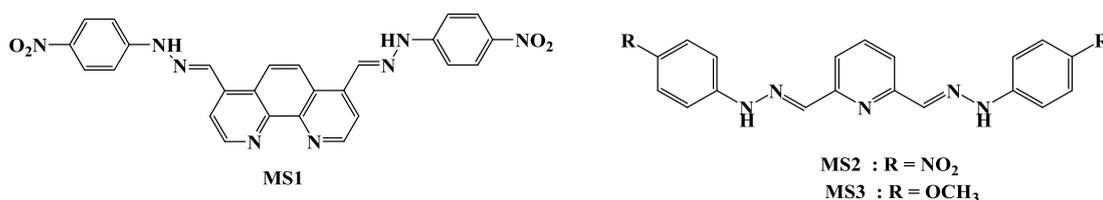
Conclusion générale

Les problématiques liées à la reconnaissance moléculaire des cations métalliques et des anions inorganique constituent un axe essentiel de la chimie supramoléculaire. La conception de nouvelles architectures moléculaires permettant la reconnaissance spécifique d'invités représente un véritable défi d'un point de vue synthétique. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire.

Dans le but du développement de cette jeune discipline dans LMOH et poursuivant les travaux réalisés jusqu'à présent, nous avons orienté ce travail vers la synthèse de nouveaux ligands incorporant d'une part, des liens hydrazoniques, reconnus pour leurs applications dans le domaine de la reconnaissance moléculaire. D'autre part, de ligands aromatiques azotés comme ligand capable de complexer des métaux de transitions.

L'objectif principal de ce travail est donc de synthétiser de nouveaux composés azotés, des dérivés de bases de Schiff, qui sont capables de détecter à la fois les anions et les cations métalliques.

Pour d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé la double condensation entre un ligand aromatique azoté porteur deux fonctions aldéhyde et une hydrazine commerciale, trois molécules ont été obtenues et caractérisées par UV-Visible et FTIR.



L'étude de l'influence de la nature de solvant sur les propriétés photophysiques de deux ligands MS2 et MS3 a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que dans la gamme de longueurs d'onde étudiées la bande caractéristique des deux ligands est influencée par la nature des solvants utilisés.

Des études de reconnaissance des ions ont été menées par spectroscopie UV-Visible, En général, le ligand MS2 montre une bonne affinité pour les anions : fluorure (F⁻), dihydrogénophosphate (H₂PO₄⁻) et les cyanures (CN⁻), et possède une grande aptitude de complexer les métaux testés avec une bonne sélectivité pour le fer et le cuivre. Cependant, le MS3 montre une bonne affinité avec le cuivre.

Dans le but de déterminer la stœchiométrie du complexe formé pendant le dosage de nos récepteurs avec les ions fluorures une étude la méthode de « Job Plot » a été réalisée. Le résultat montre que la stœchiométrie obtenue pour le ligand MS2 et l'anion dihydrogénophosphate est de type 1:2.

L'étude de l'activité antioxydante par deux méthodes : la méthode de réduction du radical libre DPPH et par dosage du pouvoir réducteur FRAP. Les résultats obtenus montrent que le composé (MS3) présente une activité antioxydante très importante par rapport au produit MS2, Cela peut être dû à la présence du groupement électrodonneur (méthoxy) dans la structure du MS3.

Références

bibliographiques

1. Yelgaonkar, S.P., D.C. Swenson, and L.R. MacGillivray, *Supramolecular chemistry under mechanochemical conditions: a small molecule template generated and integrated into a molecular-to-supramolecular and back-to-molecular cascade reaction*. *Chemical Science*, 2020. **11**(13): p. 3569-3573.
2. Li, M., et al., *Current trends in the detection and removal of heavy metal ions using functional materials*. *Chemical Society Reviews*, 2023. **52**(17): p. 5827-5860.
3. Matias, I.A., et al., *CO₂-Driven N-Formylation/N-Methylation of Amines Using C-Scorpionate Metal Complexes*. *Molecules*, 2024. **29**(4): p. 870.
4. Lehn, J.-M., *Design of organic complexing agents strategies towards properties*, in *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*. 2005, Springer. p. 1-69.
5. Ariga, K., et al., *Self-assembly as a key player for materials nanoarchitectonics*. *Science and technology of advanced materials*, 2019. **20**(1): p. 51-95.
6. Lehn, J.-M., *Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter*. *Reports on progress in physics*, 2004. **67**(3): p. 249.
7. Nastase, R.-A., *Préparation de nanocelluloses aux propriétés interfaciales innovantes fonctionnalisées par traitement plasma non thermique à pression atmosphérique*. 2019, Nantes.
8. Kumar, D., et al., *Lipoidal Soft Hybrid Biocarriers of Supramolecular Construction for Drug Delivery*. *ISRN pharmaceuticals*, 2012. **2012**: p. 474830.
9. Godec, L., *Assemblages moléculaires et supramoléculaires pour la conversion ascendante de photons*. 2023, Université de Strasbourg.
10. Schoentgen, E., *Morphologie, structure et propriétés thermodynamiques des auto-assemblages nucléolipides/acides nucléiques*. 2015, Bordeaux.
11. Whitesides, G.M., J.P. Mathias, and C.T. Seto, *Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures*. *Science*, 1991. **254**(5036): p. 1312-1319.
12. Pérez-Mitta, G., et al., *Host-guest supramolecular chemistry in solid-state nanopores: potassium-driven modulation of ionic transport in nanofluidic diodes*. *Nanoscale*, 2015. **7**(38): p. 15594-15598.
13. Mock, W.L., *Cucurbituril*. *Supramolecular Chemistry II—Host Design and Molecular Recognition*, 2005: p. 1-24.
14. Karcher, S., A. Kornmüller, and M. Jekel, *Cucurbituril for water treatment. Part I:: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes*. *Water research*, 2001. **35**(14): p. 3309-3316.
15. Davis, M.E. and M.E. Brewster, *Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future*. *Nature reviews Drug discovery*, 2004. **3**(12): p. 1023-1035.
16. Ludwig, R. and N.T.K. Dzung, *Calixarene-based molecules for cation recognition*. *Sensors*, 2002. **2**(10): p. 397-416.
17. Han, Y., Y. Jiang, and C.-F. Chen, *Cryptand-based hosts for organic guests*. *Tetrahedron*, 2015. **71**(4): p. 503-522.
18. Cezard, C., *Selective complexation of cesium: intermolecular model potentials between an alkali cation and organic molecules*. 2003, Université de Paris XI.
19. Rowan, S.J., et al., *Dynamic covalent chemistry*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**(6): p. 898-952.
20. Mattia, E. and S. Otto, *Supramolecular systems chemistry*. *Nature nanotechnology*, 2015. **10**(2): p. 111-119.
21. Chalard, A., *Gélifiants supramoléculaires : synthèse, auto-assemblage, biocompatibilité et application pour la culture de cellules neuronales*. 2019.
22. Orenha, R.P., et al., *The simultaneous recognition mechanism of cations and anions using macrocyclic-iodine structures: insights from dispersion-corrected DFT calculations*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. **22**(41): p. 23795-23803.
23. Brandel, J., *Complexes supramoléculaires: Mécanismes de reconnaissance ionique et moléculaire*. 2006, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008).
24. Nour El-houda, A., *Récepteur moléculaire pour l'optique: synthèse, caractérisation et étude préliminaire de la reconnaissance des ions*. 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa.

25. Chen, W., et al., *Emerging functional materials based on chemically designed molecular recognition*. BMC Materials, 2020. **2**(1): p. 1.
26. Kruppa, M. and B. König, *Reversible coordinative bonds in molecular recognition*. Chemical reviews, 2006. **106**(9): p. 3520-3560.
27. Lehn, J.-M., *From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry*. Chemical Society Reviews, 2007. **36**(2): p. 151-160.
28. Stoddart, J.F., *Mechanically interlocked molecules (MIMs)-molecular shuttles, switches, and machines*. Angew. Chem. Int. Ed, 2017. **56**(37): p. 11094.
29. Moon, R.J., et al., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chemical Society reviews, 2011. **40** **7**: p. 3941-94.
30. Kolesnichenko, I.V. and E.V. Anslyn, *Practical applications of supramolecular chemistry*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(9): p. 2385-2390.
31. Nisa, K., et al., *Applications of supramolecular assemblies in drug delivery and photodynamic therapy*. RSC Medicinal Chemistry, 2023. **14**(12): p. 2438-2458.
32. Smith, D.K., *Supramolecular gels – a panorama of low-molecular-weight gelators from ancient origins to next-generation technologies*. Soft Matter, 2024. **20**(1): p. 10-70.
33. Lehn, J.M., *Perspectives in chemistry—steps towards complex matter*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(10): p. 2836-2850.
34. Baroncini, M., et al., *Making and operating molecular machines: a multidisciplinary challenge*. ChemistryOpen, 2018. **7**(2): p. 169-179.
35. Han, J., et al., *Supramolecular nanozymes based on peptide self-assembly for biomimetic catalysis*. Nano Today, 2021. **41**: p. 101295.
36. Webber, M.J. and R. Langer, *Drug delivery by supramolecular design*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(21): p. 6600-6620.
37. Würthner, F., T.E. Kaiser, and C.R. Saha-Möller, *J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(15): p. 3376-3410.
38. Chi, X., et al., *“Texas-Sized” Molecular Boxes: From Chemistry to Applications*. Molecules, 2021. **26**(9): p. 2426.
39. Dolatkhani, D., *Les Polymères, un remède pour la sauvegarde de notre planète*.
40. Ji, P., et al., *Photochemical dearomative skeletal modifications of heteroaromatics*. Chemical Society Reviews, 2024.
41. Touahria, Y.I., et al., *Synthesis, characterization, and comprehensive computational analysis of aromatic hydrazone compounds: Unveiling quantum parameters, evaluating antioxidant activity, and investigating molecular docking interactions*. Journal of Molecular Liquids, 2024: p. 124897.
42. Li, D., Y. Chen, and Z. Liu, *Boronate affinity materials for separation and molecular recognition: structure, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(22): p. 8097-8123.
43. Rollas, S. and S.G. Küçükgüzel, *Biological Activities of Hydrazone Derivatives*. Molecules, 2007. **12**(8): p. 1910-1939.
44. Gilli, P., et al., *Predicting Hydrogen-Bond Strengths from Acid–Base Molecular Properties. The pKa Slide Rule: Toward the Solution of a Long-Lasting Problem*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(1): p. 33-44.
45. Shah, M.A., et al., *Synthesis and Characterization of Novel Hydrazone Derivatives of Isonicotinic Hydrazide and Their Evaluation for Antibacterial and Cytotoxic Potential*. Molecules, 2022. **27**(19): p. 6770.
46. Singh, H., et al., *Insight into the Synthesis, Biological Activity, and Structure-activity Relationship of Benzothiazole and Benzothiazole-hydrazone Derivatives: A Comprehensive Review*. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 2023. **23**(5): p. 537-575.
47. Kumar, R., et al., *Recent developments on the colorimetric and fluorometric detection of 3d block metal ions using Schiff base probes*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1289**: p. 135859.
48. Kondo, M., et al., *Photoswitchable chiral organocatalysts: photocontrol of enantioselective reactions*. The Chemical Record, 2023. **23**(7): p. e202300040.

49. Dähn, R., et al., *Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals. A polarized X-ray absorption fine structure study*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003. **67**(1): p. 1.
50. Czerny, F., et al., *Synthesis, characterization and application of nickel(II) complexes modified with N,N',N''-pincer ligands*. *Inorganica Chimica Acta*, 2015. **425**: p. 118-123.
51. Zhang, Y., et al., *State-of-the-art advances in the syntheses, structures, and applications of polyoxometalate-based metal-organic frameworks*. *Polyoxometalates*, 2023. **2**(1).
52. Çakmak, R., et al., *Synthesis, spectral characterization, chemical reactivity and anticancer behaviors of some novel hydrazone derivatives: Experimental and theoretical insights*. *Journal of Molecular Structure*, 2022. **1253**: p. 132224.
53. de Oliveira Carneiro Brum, J., et al., *Synthesis and biological activity of hydrazones and derivatives: A review*. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 2020. **20**(5): p. 342-368.
54. Murugappan, S., et al., *Hydrazide-hydrazone/hydrazone as enabling linkers in anti-cancer drug discovery: A comprehensive review*. *Journal of Molecular Structure*, 2024: p. 138012.
55. Lamba, M., et al., *Synthetic 18 F labeled biomolecules that are selective and promising for PET imaging: Major advances and applications*. *RSC Medicinal Chemistry*, 2024.
56. Zhang, R., et al., *Tetrazine bioorthogonal chemistry makes nanotechnology a powerful toolbox for biological applications*. *Nanoscale*, 2023. **15**(2): p. 461-469.
57. Çakmak, R.i., et al., *Synthesis of Novel Hydrazide-Hydrazone Compounds and In Vitro and In Silico Investigation of Their Biological Activities against AChE, BChE, and hCA I and II*. *ACS omega*, 2024.
58. Han, H.-H., et al., *The design of small-molecule prodrugs and activatable phototherapeutics for cancer therapy*. *Chemical Society Reviews*, 2023. **52**(3): p. 879-920.
59. Kaur, H. and S. Manpreet, *Review on hydrazone and it's biological activities*.
60. Riveros, A. A. (2023). *Composés Sn, Ge et Al stabilisés par des ligands bis-amidine, bis-sulfonimidamide et base de Schiff: synthèse et réactivité* (Doctoral dissertation, Toulouse 3).
61. Zitouni, A. and A. Gouasmia, *synthèse et caractérisation de composés hétérocycliques à propriétés spécifiques*. 2018, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
62. ROUABHIA, M., *Synthèse et études de nouveaux récepteurs moléculaires pour la reconnaissance des ions*. 2017, Université laarbi tebessi tebessa.
63. Fisseh, L. and K. Hemaizia, *Nouveau récepteur moléculaire porteur de la fonctionhydrazone préparé pour la reconnaissance des anions*. 2021, Université laarbi tebessi tebessa.
64. Alhakimi, A.N., *Synthesis, Characterization and Microbicides Activities of N-(hydroxy-4-((4-nitrophenyl) diazenyl) benzylidene)-2-(phenylamino) Acetohydrazone Metal Complexes*. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2020. **63**(4): p. 1509-1525.
65. Job, P., *Formation and stability of inorganic complexes in solution*. *Ann. chim*, 1928. **9**(10): p. 113-134.
66. Altun, Ö. and M. Şuözer, *Synthesis, spectral analysis, stability constants, antioxidant and biological activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) mixed ligand complexes of nicotinamide, theophylline and thiocyanate*. *Journal of Molecular Structure*, 2017. **1149**: p. 307-314.
67. Sebo, L., *Molecular recognition of anions in protic solvents*. 1999, ETH Zurich.
68. Mozolea, D.C., *Étude par Résonance Magnétique Nucléaire de complexes calixarène-cation métallique en solution*. Université Henri Poincaré-Nancy, 2008. **1**.
69. Gulcin, İ. and S.H. Alwasel, *DPPH radical scavenging assay*. *Processes*, 2023. **11**(8): p. 2248.
70. Romulo, A. *The principle of some in vitro antioxidant activity methods*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. IOP Publishing.
71. Munteanu, I.G. and C. Apetrei, *Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review*. *International journal of molecular sciences*, 2021. **22**(7): p. 3380.
72. Madhuranga, H. and D. Samarakoon, *Methods for determining in vitro antioxidant activity: Methodologies for the DPPH, FRAP, and H2O2 assays*. There is no corresponding record for this reference.

Annexe

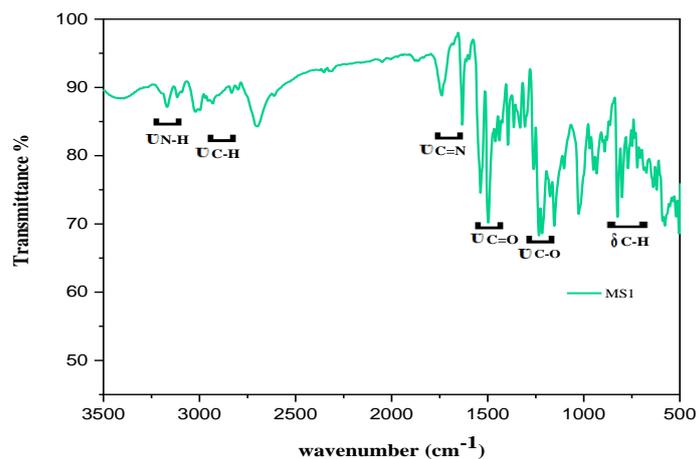


Figure 1: Spectre ATR du ligand MS1

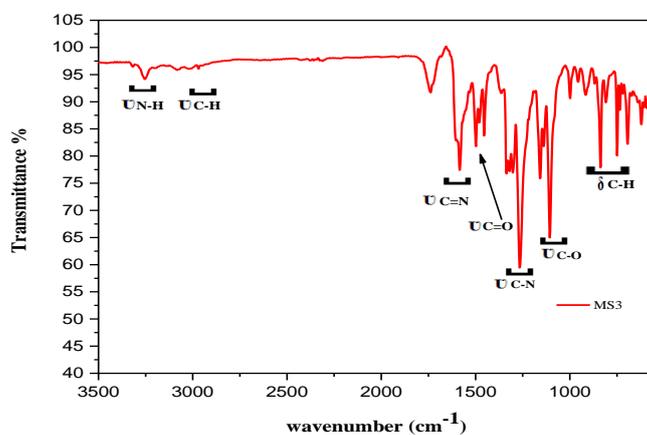


Figure 2: Spectre ATR du ligand MS3

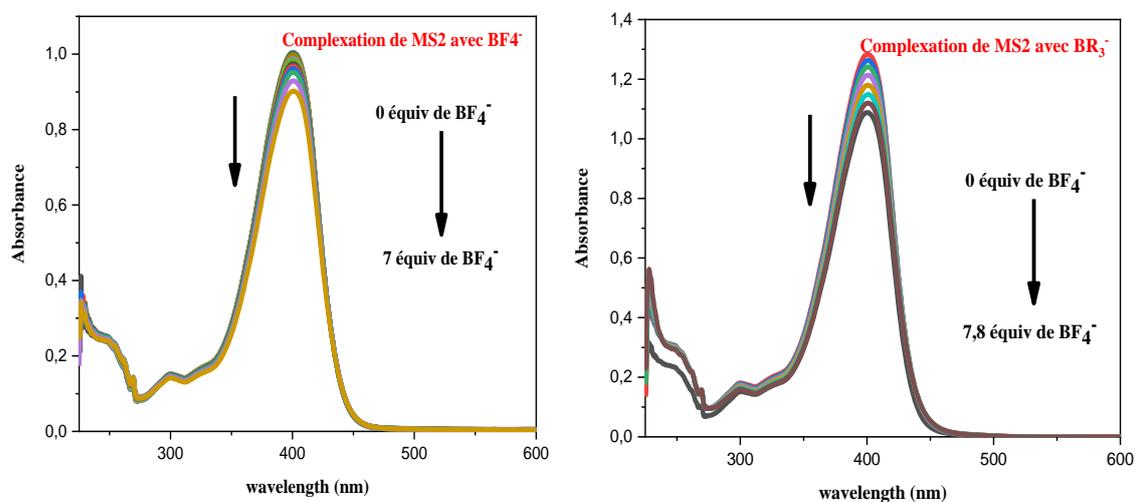


Figure 3 : Spectre UV-Visible du ligand MS2 lors de l'ajout de 7 équivalents de BF_4^- et BR_3^-

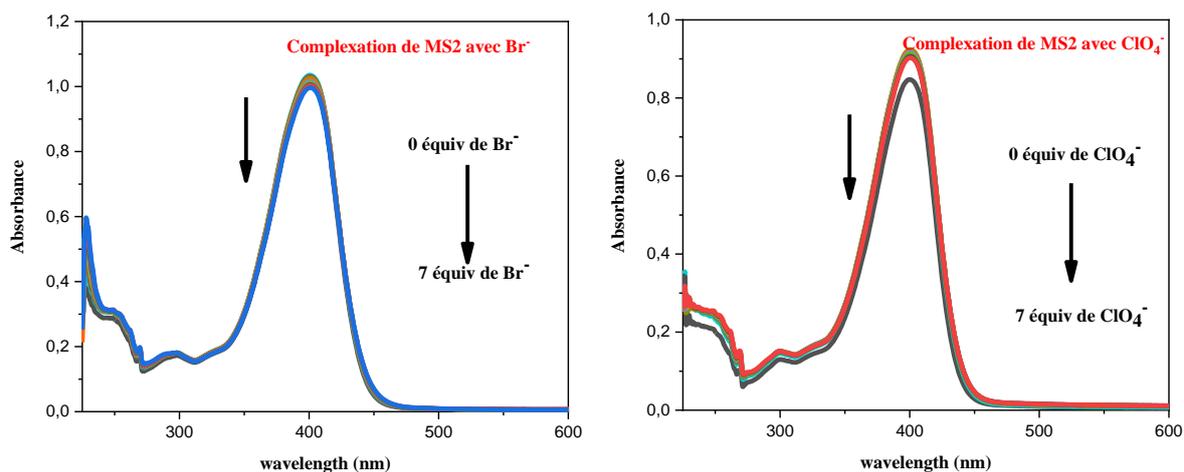


Figure 4 : Spectre UV-Visible du ligand MS2 lors de l'ajout de 7 équivalents de Br^- et ClO_4^-

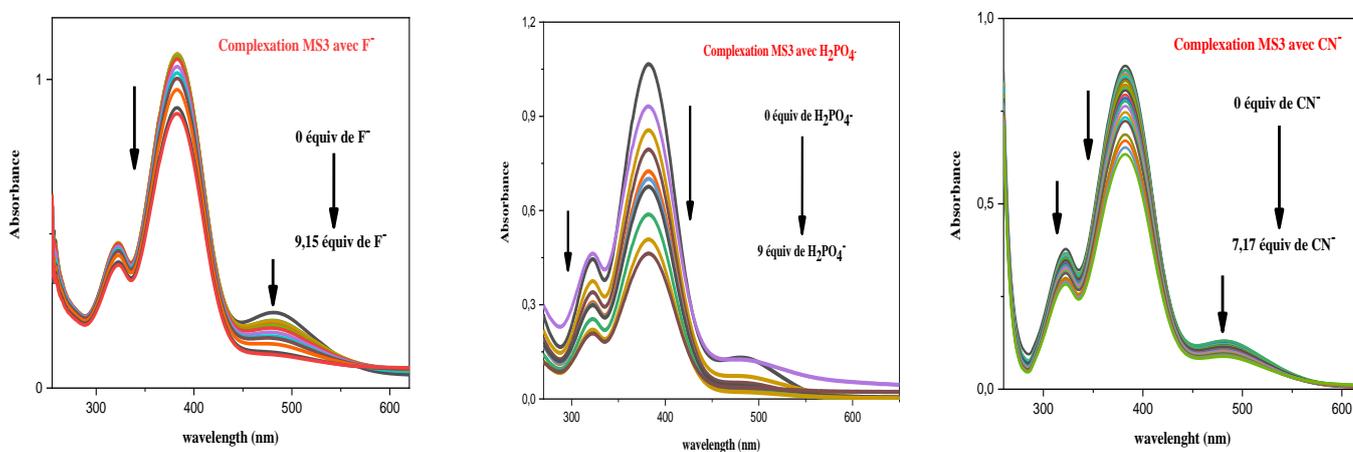


Figure 5 : Spectre UV-Visible du ligand MS3 lors de l'ajout de (a) F^- , (b) H_2PO_4^- et (c) CN^-

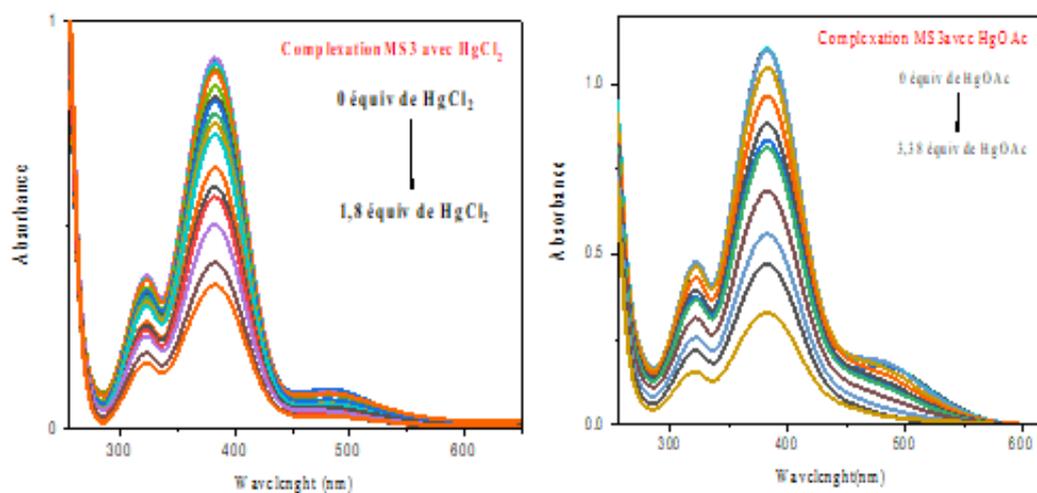


Figure 6 : Spectre UV-Visible du ligand MS3 lors de l'ajout de Hg^{2+} et $\text{Hg}(\text{OAc})_2$

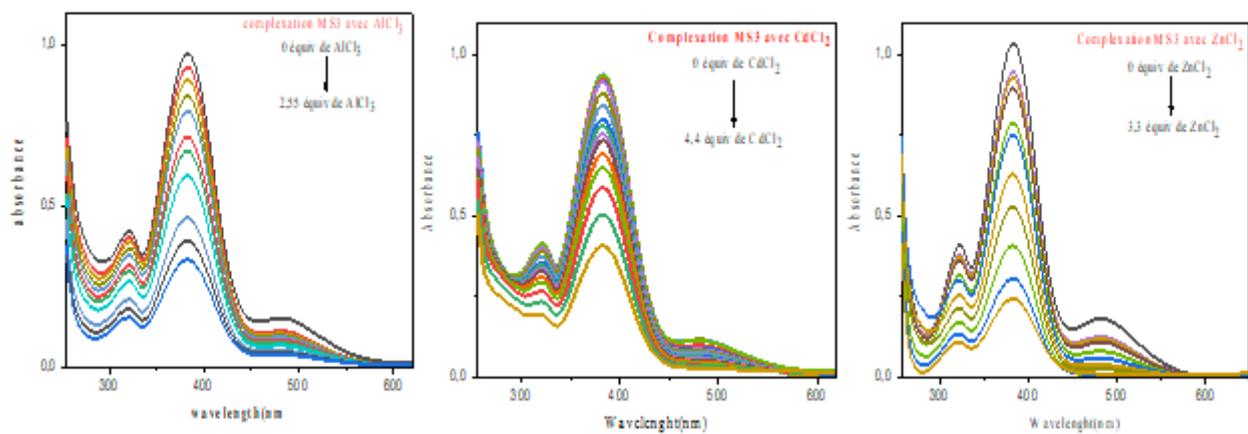


Figure 7 : Spectre UV-Visible du ligand MS3 lors de l'ajout de Al³⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺