

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des frères Mentouri – Constantine 1.
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre : 04/DS/2023

Série : 01/Ch/2023

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Synthèse, étude structurale, analytique et applications de nouveaux
composés dérivés de l'acide déhydroacétique.**

Présentée par : **Mme. Boulemche Hakima ép Hamrouche**

Devant le jury composé de

Pr. BOUDAREN Chaouki	Président	Univ. Constantine 1
Pr. DJEDOUANI Amel	Rapporteuse	ENS- Constantine
Pr. ANAK Barkahom	Examinatrice	ENS-Constantine
Pr. BOUCHOUIT Karim	Examineur	ENS-Constantine
Dr. MOSBAH Salima	Examinatrice	Univ. Constantine 1
Pr. MOUAS TOMA Nardjes	Examinatrice	Univ. Constantine 1

Soutenue le : 23 / 02 / 2023

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier Monsieur le Professeur MOUSSER, Directeur du Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université de Constantine pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'exprime ma profonde gratitude au Pr DJEDOUANI Amel, Professeur à l'ENS de Constantine pour m'avoir encadrée tout au long de ce parcours scientifique, m'avoir guidée et m'avoir fait bénéficier de son expérience et également pour la confiance qu'elle m'a accordée ainsi que pour ses conseils avisés et discussions scientifiques concernant ce travail.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Mme MOUSSER, Professeur à l'ENS de Constantine pour son aide.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr BOUDAREN Chawki Professeur à l'U. F. M. Constantine 1 d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à M^{me} le Professeur ANAK Barkahom à l'ENS de Constantine pour sa contribution théorique et d'avoir accepté de faire partir de mon jury.

Je tiens aussi à remercier beaucoup Mr BOUCHOUIT Karim, Professeur à l'ENS de Constantine, M^{me} MOSBAH Salima, Docteur à l'U.F.M. Constantine 1 et à Mme MOUAS T. Nardjes, Professeur à l'U.F.M. Constantine qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner et juger ce travail.

Par ailleurs, je remercie infiniment l'équipe du laboratoire de l'électrochimie et de corrosion à l'université de Sétif pour leur aide inestimable dans la réalisation de l'étude électrochimique.

J'exprime mes remerciements également à M^{me} CHEBBAH Kaoutar, Docteur à l'ENS de Skikda pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les doctorants du laboratoire qui ont su faire régner une bonne ambiance durant ces années.

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail

A la mémoire de mes très chers parents.

A mon mari et mes adorables enfants : Iyed, Katrennada, Rimes.

A mes sœurs et mes belles sœurs, A mes frères et mes beaux-frères.

A mes neveux et mes nièces.

A ma deuxième famille.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Hakíma

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références	3

Chapitre I : Analyse bibliographique

I. Généralités sur l'acide déydroacétique	4
I.1. Introduction	4
I.2. Structure du DHA	4
I.3. Réactivité de l'acide déydroacétique	5
I.3.1. Action des amines sur le DHA	6
I.3.2. La complexation du DHA	9
II. Les bases de Schiff	15
II.1. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques	15
II.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff	16
III. Corrosion et protection	18
III.1. Définition d'un inhibiteur	18
III.2. Propriétés	18
III.3. Les classes d'inhibiteurs	19
III.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	19
III.3.2. Mécanisme d'action électrochimique	19
III.3.3. Selon leur mode d'action	21
III.4. Rappels bibliographiques	22
Références	27

Chapitre II : Méthodes d'étude et appareillages utilisés

I. Méthodes physicochimiques d'analyses	31
I.1. Etude cristallographique	31
I.2. Spectrophotométrie infrarouge IR	31
I.3. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN	32

I.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)	32
I.5. Chromatographie sur couche mince CCM	33
I.6. Point de fusion	33
II. Méthodes électrochimiques	33
II.1. Méthode des droites de Tafel	33
II.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique	34
II.3. Mesures électrochimiques	35
II.3.1. Courbe de polarisation	36
II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	36
II.4. La voltamétrie cyclique	37
II.4.1. Dispositif expérimental	38
II.4.2. Conditions opératoire	38
III. Matériau	39
IV. Conclusion	39
Références	40

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des trois composés bases de Schiff

I. Introduction	41
II. Synthèse	42
II.1. Synthèse de (E)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate.....	42
II.2. Synthèse de (E)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(p-chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate	42
II.3. Synthèse de (E)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(p-bromoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate	42
III. Etude spectroscopique	43
III.1. Spectre infrarouge	43
IV. Etude structurale.....	47
IV.1. Description structurale	52
IV.2. Réseau cristallin.....	53

V. Conclusion	57
Références	58

Chapitre IV : Évaluation de l'efficacité anticorrosive

I. Introduction	60
II. Etude du comportement électrochimique en milieu organique	60
II.1. Voltamétrie cyclique : (essai à blanc)	61
II.2. Voltamétrie cyclique du composé (L1)	61
II.3. Voltamétrie cyclique du composé (L2)	62
II.4. Voltamétrie cyclique du composé (L3)	63
II.5. Effet de la vitesse de balayage	63
III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par les composés L1-L3	67
III.1. courbes de polarisation	68
III.2. Spectroscopie d'Impédance électrochimique	72
IV. Conclusion	76
Références	78

Chapitre V. Etude catalytique

I. Introduction	80
II. Définition du catéchol et de la quinone	80
III. Intérêt de cette étude	81
III.1. Importance du catecholoxydase	81
III.2. Principe de la cathecolase	81
III.3. Le rôle du métal et le dioxygène (oxygene moleculaire)	82
IV. Etude de l'activité catalytique	83
IV.1. Définitions	83
IV.2. Suivi de la cinétique d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence des complexes préparés in situ	83
IV.2.1. Appareillage utilisé	83

IV.2.2. Protocol expérimental	84
IV.3. Oxydation du catéchol seul dans le méthanol	84
IV.4. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L ₁	84
IV.5. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L ₂	85
IV.6. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L ₃	85
IV.7. Étude de l'effet de la nature du ligand sur l'oxydation du catéchol	86
IV.8. Etude de l'effet de la concentration sur l'activité catalytique	88
V. Discussions et conclusion	89
Références	90
Conclusion générale.....	92
Résumés	95
Annexes	

Liste des Figures

Figure I.1: Structures de l'acide déhydroacétique.....	5
Figure I.2: Sites d'attaque de l'acide déhydroacétique.....	5
Figure I.3: Structure des imines et leurs tautomères	6
Figure I.4: Réaction de l'acide déhydroacétique avec un excès d'amine primaire	6
Figure I.5: Action des amines secondaire sur le DHA.....	7
Figure I.6: Produits formés lors de la réaction de différentes quantités d'amine secondaire avec le DHA.....	7
Figure I.7: Action des hydrazines sur le DHA.....	8
Figure I.8: Processus de la réactivité de l'acide déhydroacétique avec les hydrazines.....	9
Figure I.9: Action des diamines sur le DHA.....	9
Figure I.10: Structure du ligand synthétisé H ₂ L à partir de l'acide déhydroacétique.....	10
Figure I.11: Structure des complexes de H ₂ L.....	11
Figure I.12: Structures des complexes synthétisés dérivés de DHA.....	12
Figure I.13: Structures des complexes : [CO(DHA) ₂ .2DMSO],[Zn(DHA) ₂ .2DMF],..... [Ni(DHA) ₂ .2DMF]	12
Figure I.14: Voie synthétique des nouveaux composés dérivés de DHA.....	13
Figure I.15: Structure du complexe du [Zn(DHA) ₂ (DMSO) ₂].....	14
Figure I.16: Structure du complexe de [Cd(DHA) ₂ .DMSO ₂].....	14
Figure I.17: Structure du nouveau dérivé de l'hydrazine-pyran-dione.....	16
Figure I.18: Structures proposées des complexes de Métal (II) de type ML ₂ issus des anilines salicylidènes.....	17
Figure I.19: Formation des couches barrières : a) Cathodique ; b) Anodique.....	19
Figure I.20: Le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur .. de corrosion	20
Figure I.21: Structures moléculaires des inhibiteurs PATT et TATT	23
Figure I.22 : Structures moléculaires des inhibiteurs a, b, c, et d.....	24
Figure I.23 : Structures moléculaires des inhibiteurs DBTBA et SB.....	24

Figure I.24 : Structures moléculaires des inhibiteurs L1 et L2	25
Figure I.25 : Structures des inhibiteurs DBB, MBB et CBB.....	26
Figure II.I. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	34
Figure II.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique par le diagramme d'impédance correspondant.....	35
Figure II.3. Dispositif de mesures électrochimiques.....	36
Figure II.4 : Un voltampérogramme cyclique.....	38
Figure III.1: Schéma réactionnel de la synthèse de L_1 (R=F), L_2 (R=Cl) et L_3 (R=Br)....	43
Figure III.2 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.....	43
Figure III.3. Spectre IR du ligand L_1	45
Figure III.4. Spectre IR du ligand L_2	46
Figure III.5. Spectre IR du ligand L_3	46
Figure III.6: Vue en perspective de L_1 (a), L_2 (b) et L_3 (c) avec numérotation des.....	48
atomes.	
Figure III.7: Projection sur le plan (bc) montrant l'empilement des molécules de (a) et liaisons hydrogènes de L_1	55
Figure III.8: Projection sur le plan (bc) montrant l'empilement des molécules de (a) et liaisons hydrogènes de L_1	56
Figure III.9 : Projection sur le plan (bc) montrant l'empilement des molécules de (a) et liaisons hydrogènes de L_1	56
Figure IV.1 : Voltampérogramme cyclique du sel support (TBAP) 0,1M dans le DMF enregistré entre -2000et 2000 Mv à une vitesse de balayage $v=100\text{mV /s}$	61
Figure IV. 2 : Voltampérogramme du composé L_1 enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100\text{ mV/s}$, entre -2600et +2600 mV/ ECS	62
Figure IV.3 : Voltampérogramme de la molécule (L_2) enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100\text{ mV/s}$, entre -2600et +2600 mV/ ECS	62

Figure IV .4 : Voltampérogramme de la molécule (L3) enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100$ mV/s, entre -1600et +1600 mV/ ECS	63
Figure IV.5 : Voltampérogramme du composé L1 à différentes vitesses de balayage, entre -2600et +2600 mV/ ECS.....	64
Figure IV .6 : Voltampérogramme du composé L2, à différentes vitesses de balayage, entre -2600et +2600 mV/ ECS.	64
Figure IV. 7 : Voltampérogramme du composé L3, à différentes vitesses de balayage, entre -2600et +2600 mV/ ECS.....	65
Figure IV.8 : Variation de l'intensité du pic cathodique ($-i_{pc}$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et du potentiel du pic cathodique ($-E_{pc}$) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) (a ,b,c) pour (L1-L3).....	67
Figure IV.9 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes.....	68
concentrations de L2.	
Figure IV.10: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes.....	69
concentrations de L1.	
Figure IV.11: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L3.....	69
Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de (L1-L3).....	74
Figure IV.13 : Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.....	76
Figure V.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés.....	80
Figure V.2: Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.....	80
Figure V.3 : Réaction de transformation du phénol en o-quinone.....	82
Figure V.4 : Mécanisme réactionnel enzymatique proposé du catéchol oxydase.....	82
Figure V.5 : Oxydation du catéchol seul dans le méthanol.....	84
Figure V.6 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L1.....	85
Figure V.7 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L ₂	85
Figure V.8 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L3.....	86

Figure V.9 : Oxydation du catéchol en présence des ligands pour chaque ions.....87

Figure V.10: Effet de la concentration, sur l'activité catalytique pour L₁.....88

Liste des Tableaux

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en Pourcentage massique.....	40
Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des trois ligands étudiés.....	41
Tableau III.2 : Données analytiques des ligands.....	43
Tableau III.3 : Valeurs d'absorption de l'IR des composés L1- L 3 à l'état solide.....	44
Tableau III.4: Conditions d'enregistrements et résultats des composés synthétisés de L1.....	49
Tableau III.5: Conditions d'enregistrements et résultats des composés synthétisés de L2.....	50
Tableau III.6 : Conditions d'enregistrements et résultats des composés synthétisés de L3.....	51
Tableau III.7 : Les distances et les angles (°) dans les trois structures.....	53
Tableau III.8 : Paramètres des liaisons hydrogènes des trois composés.....	54
Tableau IV.1 : Evolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage des molécules (L1-L3).....	66
Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour les différentes concentrations de (L1-L3) pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C obtenus par les courbes de polarisations.....	71
Tableau IV.3 : paramètres d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations des composés (L1-L3).....	75
Tableau V.I : Valeurs des absorbances des complexes de cuivre Cu(II) et du catéchol après 60 minutes.....	86
Tableau V.2: Vitesses d'oxydation du catéchol en présence des différents ligands et leurs complexes.....	88
Tableau V.3: Valeurs des vitesses du cathecolase avec le rapport $L_1/Cu(CH_3COO)_2$	88

Liste des Abréviations

C°	Degré Celsius
CCM	Chromatographie sur Couches Minces
C _{dl}	Capacité de la double couche électrique
CO _x	Catechol oxydase
dA	Variation de l'absorbance
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DHA	Acide déhydroacétique
DRX	Diffraction des rayons X
dt	Variation de temps
EA	Electrode auxiliaire
E _{corr}	Potentiel de corrosion
ECS	Electrode Calomel Saturé
E _I	Efficacité inhibitrice
ER	Electrode de référence
E _{rot}	Energie de rotation
ET	Electrode de travail
E _{vib}	Energie de vibration
f	Fréquence
H ⁺ _{ads}	Proton adsorbé
I _{corr}	Courant de corrosion
I _{corr(inh)}	Courant de corrosion avec inhibiteur
IR	Infra rouge
K°	Degrés Kelvin
L	Ligand
mA	Milliampère
mV	Millivolt
PPO	Polyphénoloxydases
R _{Ct}	Résistance de transfert de charge
R	le facteur pondéré
R _w	le facteur non pondéré

Rdt	Rendement
RMN ¹ H	Raisonance magnetique nucléaire du proton
RX	diffraction par Rayon X
Rp	Résistance de polarisation
S	estimé de la variance
s	Singulet
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
TBAP	Tétrabutylammonium perchlorate
T ^o f	Températue de fusion
μmol	Micro mol
Uv-visible	Ultrat violet visible
V	Vitesse
Z _i	Nombre complexe
δppm	Deplacemnt du proton
Ω	Ohm
(hkl)	Les indices de Miller

Introduction générale

Introduction générale

La chimie de coordination est une discipline qui relie entre la chimie organique et la chimie inorganique. Elle a connu un développement considérable, tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique, que dans celui des applications biologiques.

L'acide déhydroacétique ou le (DHA = 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one) est un produit industriel disponible utilisé comme matière première très importante dans la synthèse organique. C'est un bon ligand chélateur¹ ; il est sujet de plusieurs études récentes de l'activité de nombreux de ses dérivés en tant qu'antibactériens, antimicrobien et antifongiques².

Les bases de Schiff sont des composés contenant un groupe $>C=N-$ sont connus comme imines ou azométhines. Ce sont des produits de la réaction entre des aldéhydes ou des cétones et des amines aliphatiques ou aromatiques primaires, qui constituent une famille de composés organiques connus et étudiés depuis longtemps. Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé en général en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique et photonique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide, vis - à- vis des sels^{3,4}.

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces composés sont appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion⁵⁻⁹.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique en raison de leur adsorption avantageuse¹⁰. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse¹¹⁻¹³. La puissance de l'inhibition dépend de la structure moléculaire de l'inhibiteur. La présence des paires d'électrons isolés dans les hétéroatomes est une caractéristique importante qui contrôle l'adsorption sur la surface métallique¹⁴. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

Introduction générale

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés catalytiques et anti corrosives que présentent des composés bases de Schiff dérivées de DHA plus la complexation de l'acide dehydroacetique semicarbazone.

Le plan adopté pour la présentation de cette étude, est organisé comme suit :

- Chapitre I : Présente des généralités sur l'acide déhydroacétique, l'action des amines primaires sur ce dernier, des généralités sur les bases de Schiff et les inhibiteurs de corrosion d'après les travaux antérieurs.
- Chapitre II : Ce chapitre présente les méthodes de caractérisation physico-chimiques et les techniques électrochimiques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales au cours de cette étude.
- Chapitre III : Il est consacré à la synthèse de trois nouvelles bases de Schiff dérivées du DHA, et leur caractérisation physico-chimique, il présente également les structures résolus par diffraction des rayons X.
- Chapitre IV : Regroupe les résultats de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique et par ces nouveaux composés.
- Chapitre V: Dans ce chapitre, nous présentons l'efficacité catalytique des trois composés préparés in situ à partir des ligands synthétisés et cinq sels métalliques.

Enfin, on terminera par une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants obtenus tout en évoquant quelques perspectives à venir.

Références

1. L. Zema, M. E.Sangalli, A.Maroni, A.Foppoli, A.Bettero, A.Gazzaniga, *Eur J Pharm Biopharm.*,75 (2010) 291-296.
2. L.Kashmiri, Y.Pinki, K.Ashwani, K.Anil, Avijit, Kumar, *Bioorg. Chem.*, 77 (2018) 236–244.
3. S. Belaid , A. Landreau, S. Debbar, O. Benali- Baitich, G. Bouet, J.P. Bouchara, *J. Inorg. Bio.*, 102 (2008) 63.
4. A. Messai, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine., (2010).
5. A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal.Chem.*, 507 (2001) 124.
6. H. DeryaLeçe, K.C. Emregül, O. Atakol, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1460.
7. M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, *Electrochimica. Acta.*, 52 (2007) 3680.
8. H. Keleş, M. Keleş, I. Dehri, O. Serindağ, *Mater. Chemi. Phys.*, 112 (2008) 173.
9. M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, E. Naderi, M.G. Hosseini, *J. Chem. Phys.*, 113 (2009) 986.
10. H. Ferkous, International seminar in industrial engineering and applied mathematics (isieam 2022) 273.
11. I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.*, 52 (2010)198.
12. E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 36.
13. A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Romero-Romo and M. Palomar-Pardavé, *AJSE.*, 42 (2017)163–174.
14. E. E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, C. Caner, and I. Love, *Int. J. Quantum Chem.*, 110. 5 (2010) 1003–1018.

Chapitre I
Etude bibliographique

I. Généralités sur l'acide déhydroacétique

I.1. Introduction

Le DHA "Acide Déhydroacétique" est considéré comme un produit de départ essentiel dans la synthèse de multiples molécules chélatantes dites « ligands ». Ces dernières ont fait l'objet d'importantes études et recherches assez récentes dans la chimie de coordination, plus précisément la chimie des complexes¹. Cet acide est un composé organique monocyclique oxygéné, dérivé, de pyrone, de formule brute $C_8H_8O_4$ ¹. Il peut être synthétisé ou issu de sources naturelles^{2,3} et il a été obtenu pour la première fois par chauffage de l'acétoacétate d'éthyle⁴. Le 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (DHA) est une poudre cristalline blanchâtre⁵, inodore⁶, peu soluble dans l'eau de $pK_a=5.26$ ^{7,8} ce qui lui donne le caractère d'un acide faible.

L'acide déhydroacétique est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application.⁹ Grâce à son adsorption rapide et totale par le corps humain¹⁰, il est utilisé comme un bon complément alimentaire. Il est employé aussi comme agent stabilisant pour les produits cosmétiques et pharmaceutiques ayant des activités fongicides et bactéricides^{11,12}, et comme anti septique^{13,14} et herbicide¹⁵, et également utilisé comme conservateur antimicrobien notamment contre les bactéries. Cette espèce chimique est biodégradable ; et par conséquent elle n'a pas d'effets indésirables sur l'environnement.

I.2. Structure du DHA

Le nom : «acide déhydroacétique» provient du fait qu'il soit constitué de quatre molécules d'acide acétique avec l'élimination de quatre molécules d'eau.

La synthèse du DHA se fait par diverses voies expérimentales¹⁶⁻¹⁹.

La multiplicité d'isomères qu'englobe la formule moléculaire de l'acide déhydroacétique $C_8H_8O_4$ nécessitait donc beaucoup d'études et de recherches pour déterminer la structure chimique exacte de ce composé.²⁰ Effectivement, après de nombreuses propositions à travers des décennies^{21,22}, les deux chercheurs Feist et Collie ont arrivé à identifier l'acide comme-étant une lactone et lui attribuer la structure finale montrée par la figure I.1.

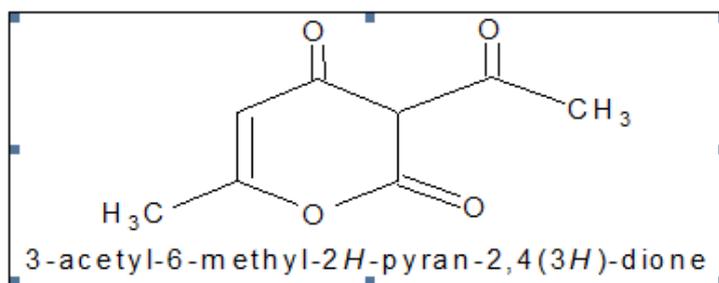


Figure I.1 : Structure de DHA.

Cette structure est l'une parmi quatre principaux tautomères que possède cet acide. D'après La position 3 privilégiée de l'hydrogène (figure I.2), plusieurs énolisations sont donc permises et qui conduisent aux autres structures dont celle qui correspond au 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one est la forme la plus stable²³.

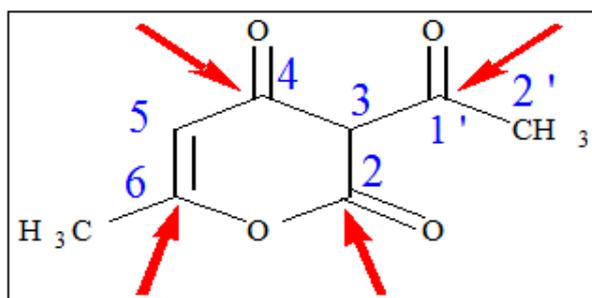


Figure I.2 : Sites actifs de l'acide déhydroacétique.

I.3. Réactivité de l'acide déhydroacétique

L'acide déhydroacétique possède de nombreux sites actifs. Les atomes de carbone C2, C4, C6 et C1` présentent une haute affinité des électrons²⁴⁻²⁶ tandis que les deux autres carbones en position 3 et 5 ont des propriétés nucléophiliées²⁷.

Les réactions avec les nucléophiles en C2 et C6 provoquent l'ouverture de l'anneau pyronique qui, en général, est suivie d'une cyclisation pour donner un nouveau système hétérocyclique ou carboxylique. En revanche, l'introduction de réactifs électrophiles en C3 et C5 maintient la structure pyranique²⁸.

I.3.1. Action des amines sur le DHA

La grande diversité entre les différents sites actifs du DHA en fait un excellent précurseur polyvalent pour la synthèse d'une large variété de composés hétérocycliques²⁹.

a -Amines primaires : L'action des amines primaires sur l'acide déhydroacétique conduit à la formation des imines qui sont en équilibre avec leurs tautomères³⁰ (figure I.3).

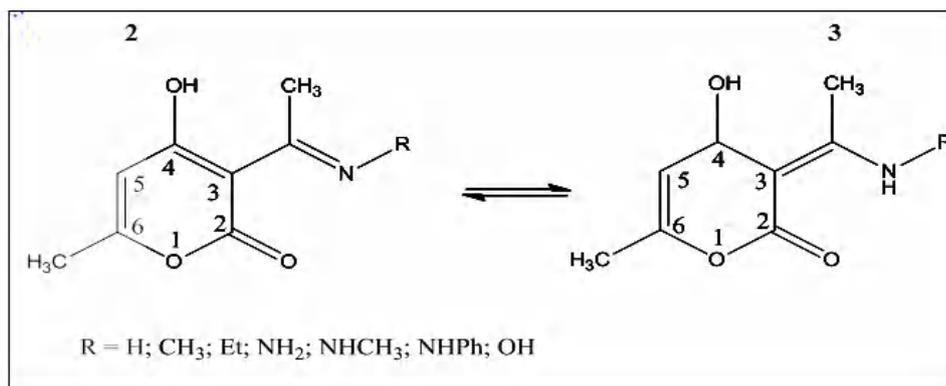


Figure I.3 : Structures des imines et leurs tautomères.

L'excès d'amines primaires provoque l'ouverture du cycle pyrone pour accéder à la structure (2,6- diaminoalkyl-2,5-heptadiène-4-ones)³¹(figure I.4).

L'attaque des amines primaires sur le DHA se fait préférentiellement sur les carbones, en position 2 et 6 de la pyrone et même sur le carbone du carbonyle de l'acétyle en position 3.

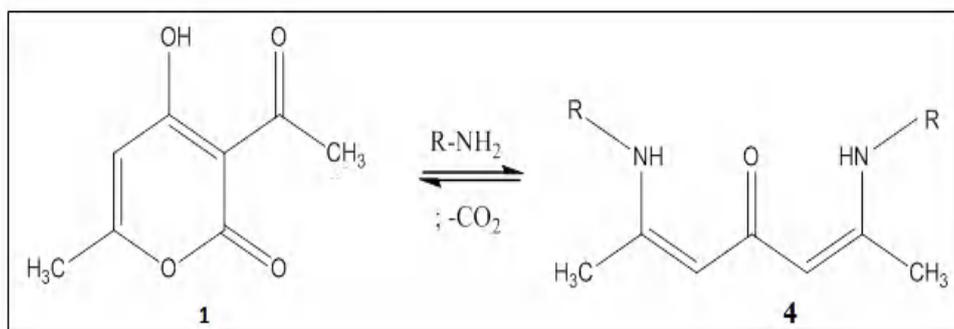


Figure I.4 : Réaction du (DHA) avec un excès d'amine primaire.

b - Amines secondaires

Les amines secondaires réagissent avec le DHA pour former des produits d'ouverture de l'hétérocycle pyrone, après une attaque nucléophile du doublet électronique libre de l'atome d'azote sur le site 2 ou 6 (figure I.5).

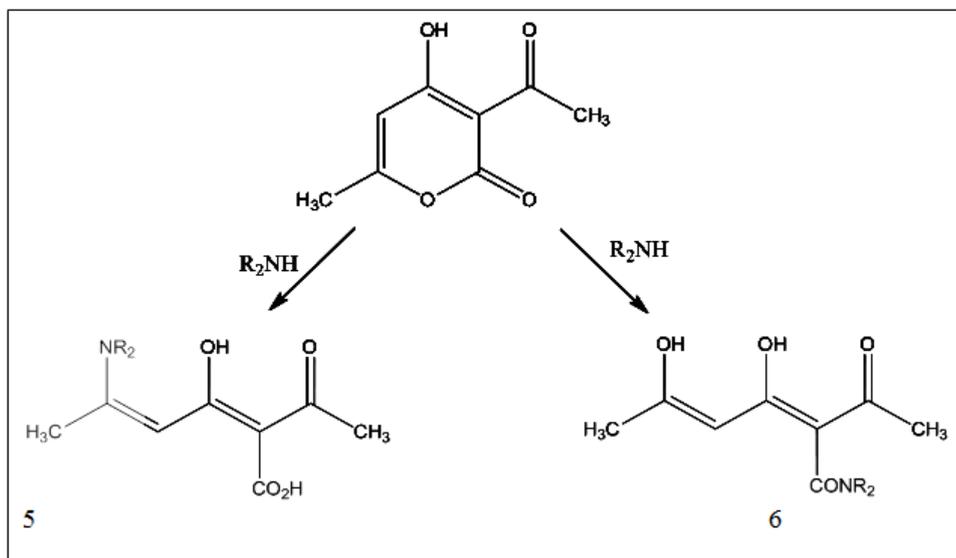


Figure I.5 : Action des amines secondaire sur le DHA

Dans cette réaction, on distingue deux cas³¹ :

Si les quantités des réactifs (amine secondaire, DHA) sont équimolaires, on obtient des dérivés **7**.

Si la quantité d'amine secondaire est deux fois que celle du DHA cela favorise plutôt la formation de la structure **8** (figure I.6).

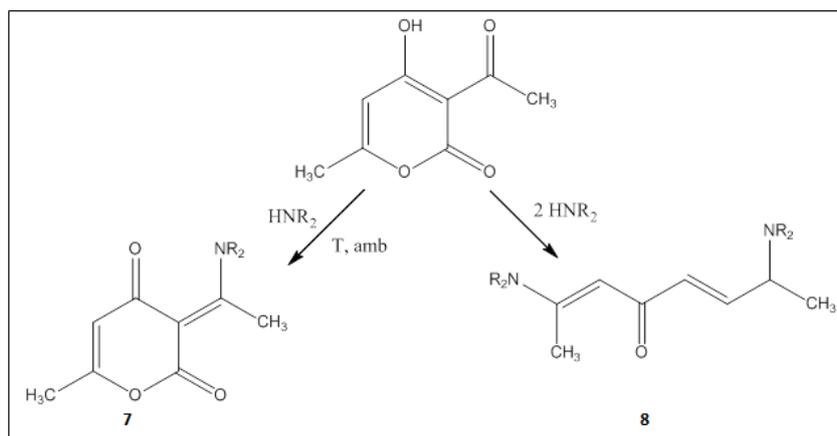


Figure I.6 : Produits formés lors de la réaction de différentes quantités d'amine secondaire avec le DHA.

c – Action des Hydrazine et ses dérivés :

L'action de ces composés sur le DHA est une condensation classique d'un groupement NH_2 sur un carbonyle de l'acide, comme le montre la figure I.7.

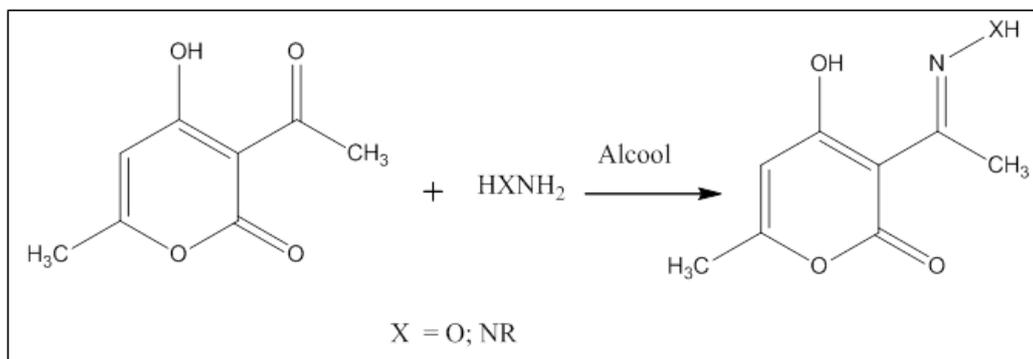


Figure I.7 : Action des hydrazines sur le DHA.

Le mécanisme réactionnel entre l'acide déhydroacétique mis en présence de deux équivalents d'hydrazine dans une solution d'acide chlorhydrique, se fait en deux étapes: Une première étape où se forme un composé intermédiaire **2** (base deSchiff)^{32,33} qui se cyclise en structure pyrazole **10**. Ce dernier, et par condensation d'une deuxième molécule d'hydrazine, aboutit aux molécules de structure bipyrazole **11** (figure I.8).

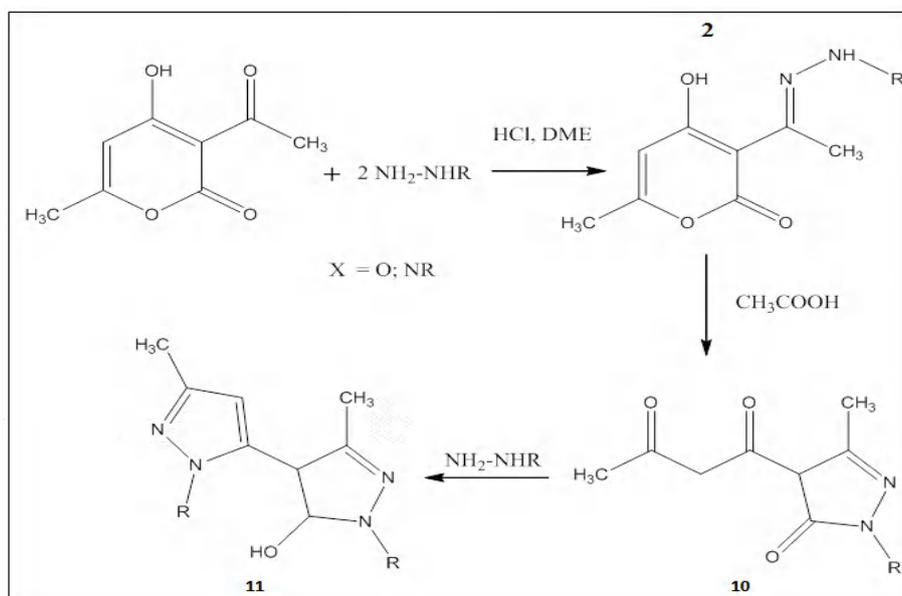


Figure I.8 : Processus de la réactivité de l'acide déhydroacétique avec les hydrazines.

d. Diamines aromatiques :

Les 1,2-diamines aromatiques se comportent généralement de la même manière que les monoamines et les hydrazines vis-à-vis du DHA, c'est-à-dire, la réaction de condensation de ces amines est portée préférentiellement sur le carbone du carbonyle de l'acétyle en position 3 du cycle pyronique (figure I.9).

Cette réaction dans le toluène en présence de l'acide p-toluène sulfonique comme catalyse donne des produits de structure 1,5-pyranobenzodiazepine³¹.

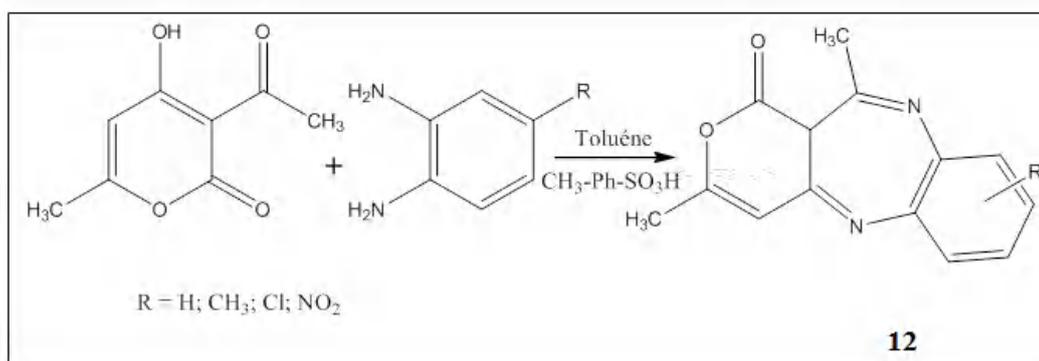


Figure I.9 : Action des diamines sur le DHA.

I.3.2. La complexation du DHA

Les réactions de complexation de l'acide déhydroacétique ont fait l'objet de plusieurs travaux et recherches.

Umashri Kendur et al³⁴ ont synthétisé et caractérisé un nouveau ligand dérivé de DHA, le (E)-2-benzamido-N'-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl) ethylidene) benzohydrazide [H₂L] et ses complexes mono nucléaires à partir des métaux de transition (Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)). L'analyse par la DRX a montré que les complexes de Co(II), Ni(II) et Zn(II) ont une forme octaédrique tandis que le complexe de Cu(II) a une forme pyramide carrée. Cette étude a révélé que ces nouveaux complexes présentent une bonne activité anti inflammatoire (figure (I.10), (I.11)).

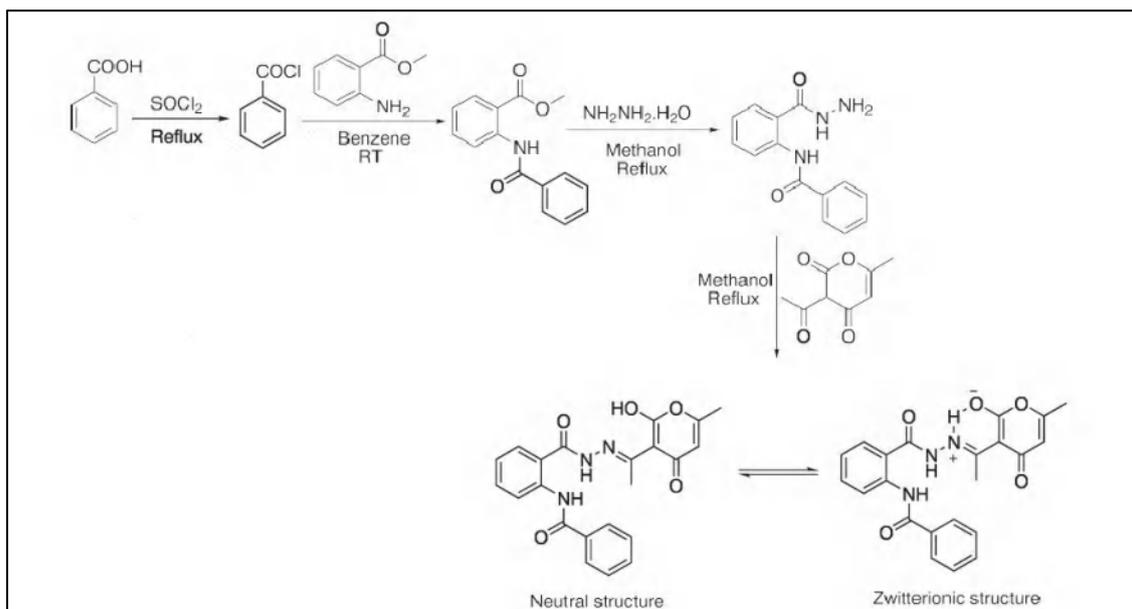


Figure I.10 : Structure du ligand synthétisé H₂L à partir de l'acide déhydroacétique.

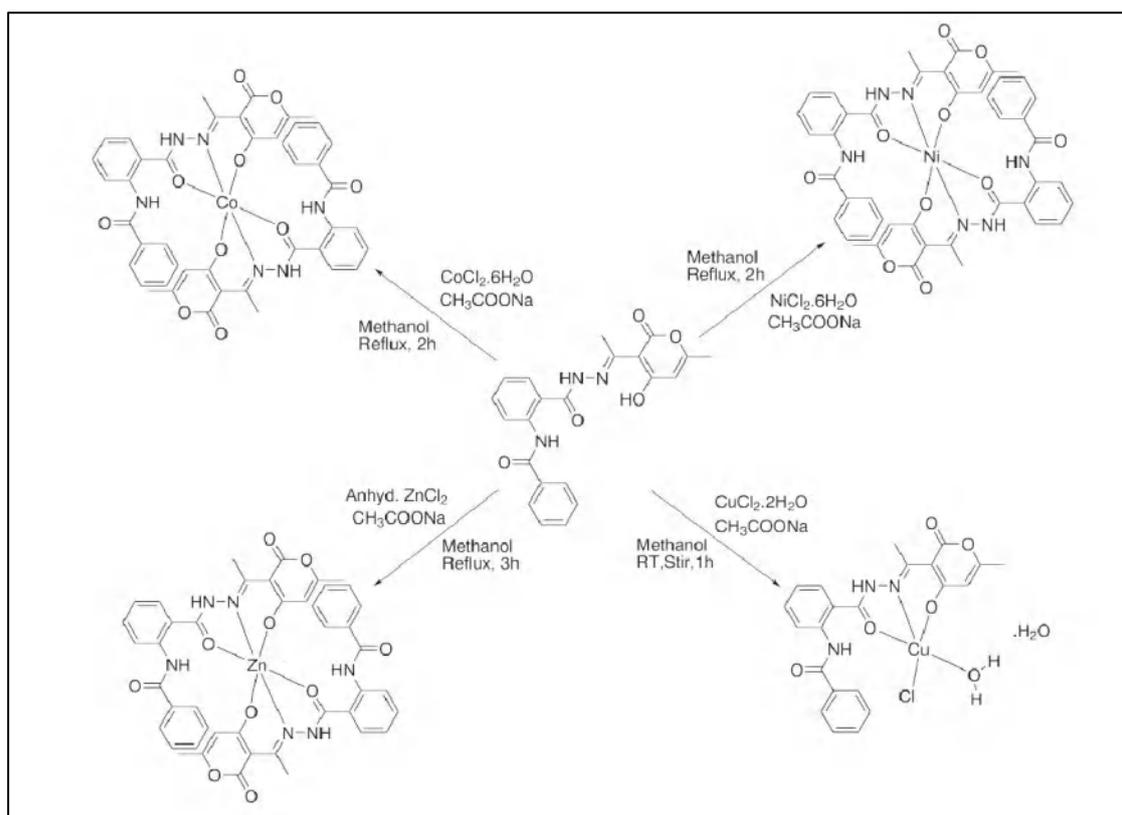


Figure I.11 : Structure des complexes de H₂L.

Quatre nouveaux complexes : [Zn(DHA)₂(H₂O)₂], [Co(DHA)₂(isopropylamine)₂], [Zn(DHA)₂(diisobutylamine)] et [Zn(DHA)₂(DMF)₂] ont été synthétisés et caractérisés par Richa et al³⁵. La procédure de synthèse consiste à remplacer l'eau liée au métal central par

un autre ligand (figure I.12). L'analyse par la TGA/DSC a révélé une haute stabilité thermique pour tous les complexes.

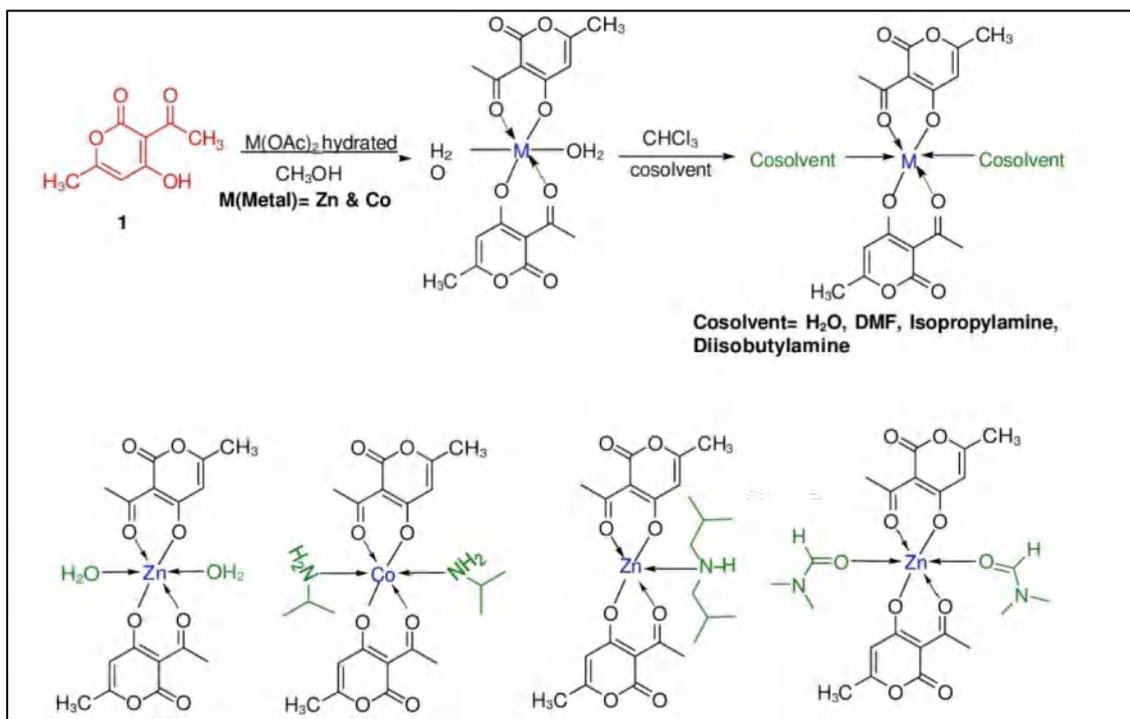


Figure I.12 : Structures des quatre complexes synthétisés dérivés de DHA.

Dans une autre recherche faite par A.Marir et al³⁶, ils ont étudié les propriétés biologiques de ces complexes dérivés de l'acide déhydroacétique qu'ils ont préparés et caractérisés par les techniques de caractérisation habituelles : $[Co(DHA)_2.2DMSO]$, $[Zn(DHA)_2.2DMF]$, $[Ni(DHA)_2.2DMF]$ (figure I.13). Les tests biologiques ont montré que ces complexes ont des activités antioxydantes intéressantes tel que : le piégeage du radical ABTS, la chélation de quelques ions métalliques et l'inhibition de la peroxydation du *B*-carotène, ainsi qu'une forte activité inhibitrice de l'uréase.

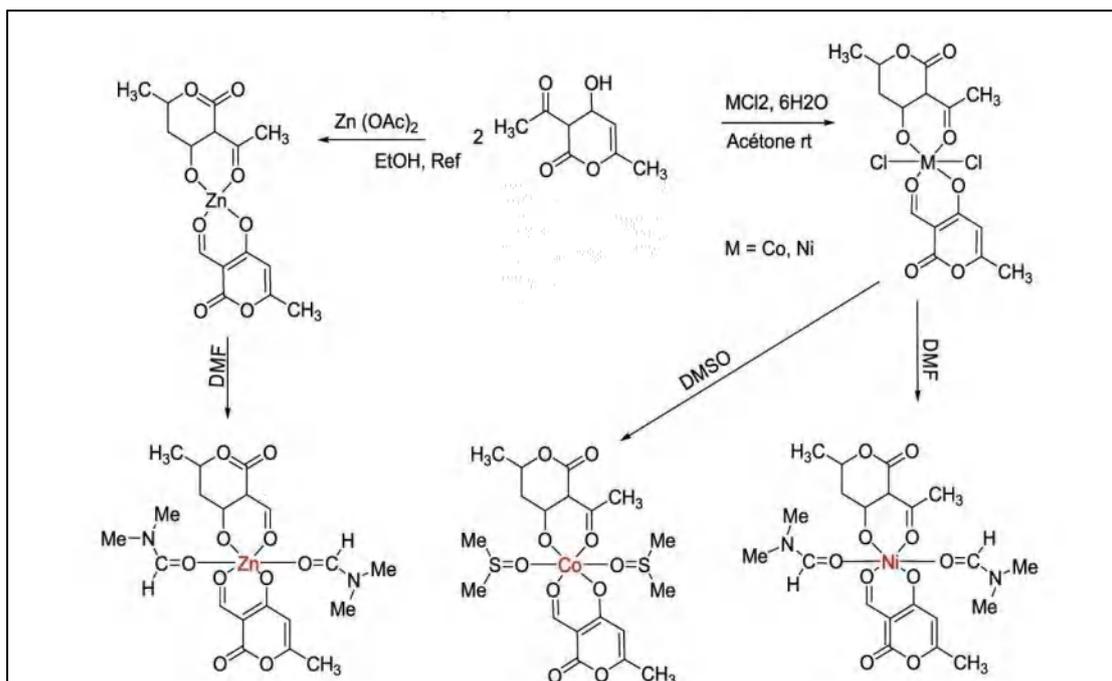


Figure I.13 : Structures des complexes : $[Co(DHA)_2 \cdot 2DMSO]$, $[Zn(DHA)_2 \cdot 2DMF]$, $[Ni(DHA)_2 \cdot 2DMF]$

Hassan Mostafa Faidallah et al³⁷ ont fait réagir l'Arylhydrazine avec la DHA pour arriver à 2H-pyran-2-one hydrazones, ce dernier traité par l'hydrazine hydraté produit 1-amino-2H-pyridin-2-ones.

La réaction de 1-amino-2H-pyridin-2-ones avec les chlorures de benzènesulfonyles substitués a donné des dérivés de 2H-pyridine-2-one. Une nouvelle série de benzènesulfonyurée et thiourée dérivés de cette pyridine a été aussi préparée (figure I.14). La majorité de ces composés présente une activité anti bactérienne et anti fongique importante.

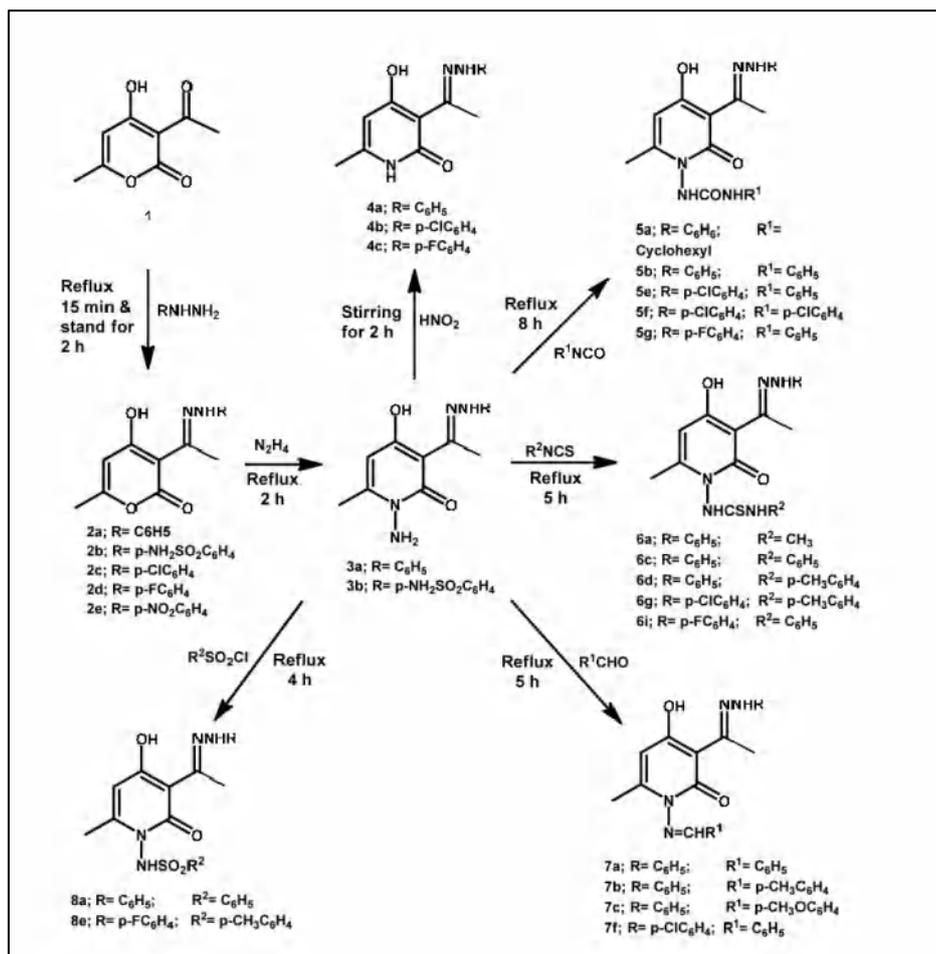


Figure I.14 : Voies synthétiques des nouveaux composés dérivés de DHA.

Parmi les chercheurs intéressés par les complexes de l'acide déhydroacétique Monica Zucolotto Chalça et al³⁸. Ils ont préparé et caractérisé de nouveaux complexes de [Zn(DHA)₂.2H₂O], [Cd(DHA)₂.2H₂O], [Zn(DHA)₂.2DMSO], [Cd(DHA)₂.2DMSO]. Les complexes synthétisés ont été rapportés pour être fongicides (figure I.15 et I.16).

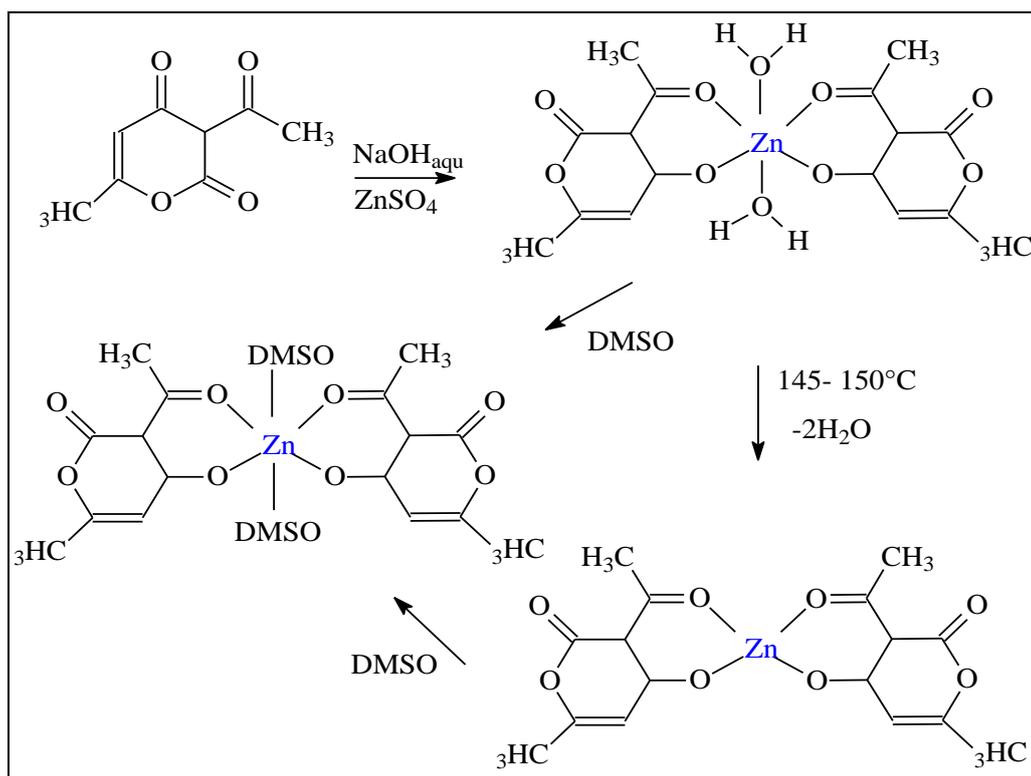


Figure I.15 : Structure du complexe du $[\text{Zn}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2]$.

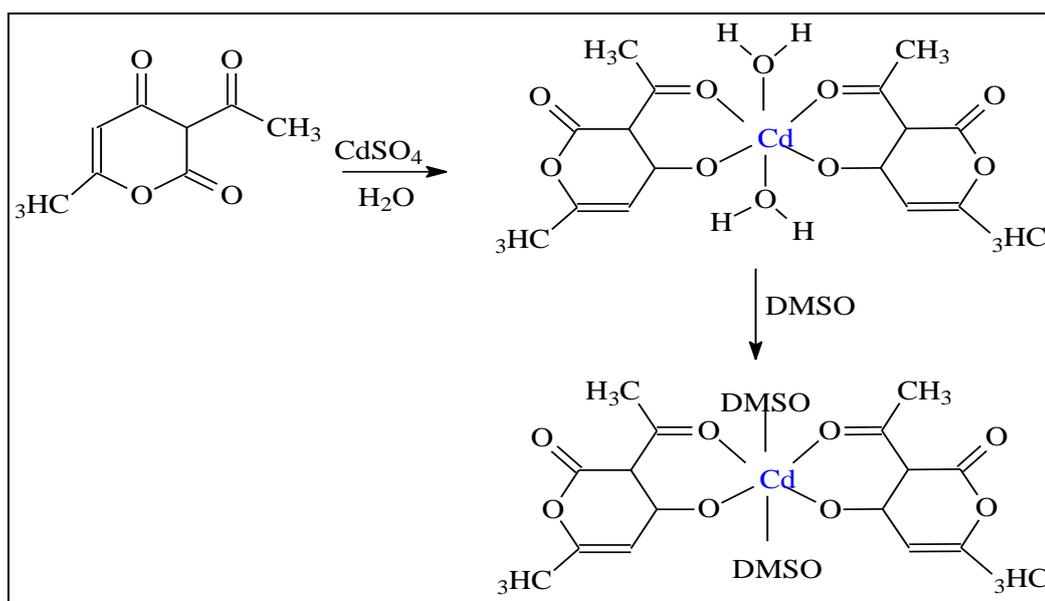


Figure I.16: Structure du complexe de $[\text{Cd}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2]$.

II. Les bases de Schiff

Les bases de Schiff ont été synthétisées la première fois en 1864 par Hugo Schiff qui portent son nom³⁹, constituent une famille de composés organiques de grand intérêt du principalement à leur procédé facile de préparation, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique et photonique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide⁴⁰.

Une base de Schiff est le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde, comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle.

Les bases de Schiff se classent selon plusieurs structures, cela est dû à la diversité des sites de coordination, il y a les bases de Schiff monodentate, bidentate, tridentate, tétradentate, pentadentate et hexadentate.

II.1. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques

Vu la grande importance des bases de Schiff et la multiplicité de leurs applications dans différents domaines de la chimie, les chercheurs ont prêté un grand intérêt à leur synthèses et caractérisations, notamment au cours de ces dernières décennies. Les applications de ces espèces ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans les domaines de la recherche.

1. Domaine de la synthèse chimique

Les bases de Schiff sont enfin utilisées dans différents domaines de la chimie : organique, la catalyse⁴¹, la biologie⁴², ou comme agents de complexation et inhibiteurs de corrosion surtout en milieu acide⁴³⁻⁴⁷.

Guerraou⁴⁸ et al ont synthétisé un nouveau dérivé de l'hydrazine-pyran-dione. Le produit final a été caractérisé par l'IR, l'RMN et DRX (figure I.17). Les propriétés optiques de ce composé ont été examinées.

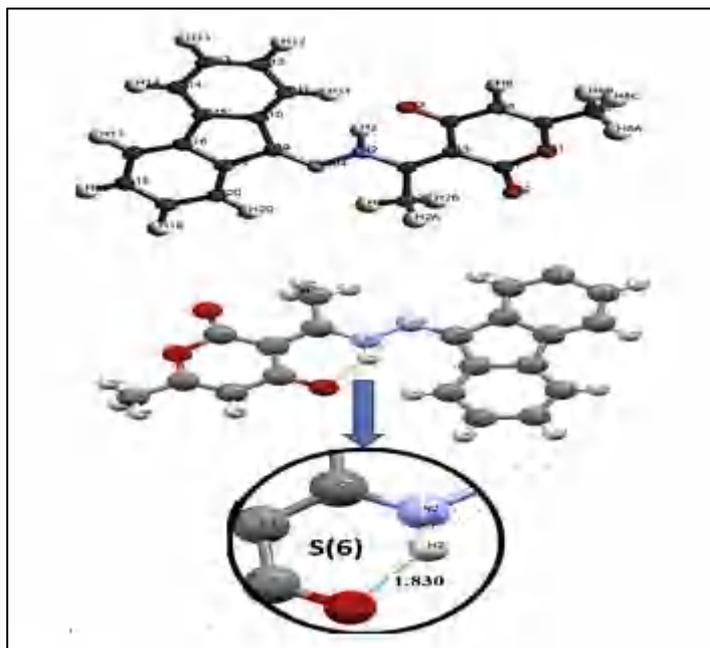


Figure I.17 : Structure du nouveau dérivé de l'hydrazine-pyran-dione.

2. Domaine de chimie analytique

Les bases de Schiff servent à travers les titrages et précipitations, à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange. Cette technique trouve également des applications en métallurgique.⁴⁹

3. Domaine de la pharmacologie, médecine et la biologie

Plusieurs recherches ont montré que Les bases de Schiff agissent comme des agents antibactériens, antifongiques, anti tumeurs⁵⁰. En effet, les bases de Schiff dérivées d'acide aminés et de leurs complexes de cobalt et de fer ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis de la *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus*. Cependant, quelque complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) combinés à des bases de Schiff dérivées de semicarbazide ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis de plusieurs bactéries pathogènes⁵¹.

II.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff

V. PPfeiffer⁵² fut le premier ayant découvert en 1933, les propriétés complexantes de certaines bases de Schiff. Après cette découverte, de nombreux travaux ont été mis en œuvre en faisant varier aussi bien la structure des bases de Schiff que la nature de l'ion métallique.⁵³

Les premières synthèses des complexes ont été tout d'abord issues des bases de Schiff bidentées de type aniline salicylidène qui contiennent dans leurs structures outre la fonction imine (C=N)⁵⁴⁻⁵⁶, un groupement hydroxyle phénolique, responsable de leur basicité et leur permettant de coordonner différents ions métalliques, allant des métaux de la première série de transition aux métaux lourds⁵⁷⁻⁵⁹ avec des constantes de stabilité relativement élevées.

Les complexes obtenus avec les anilines salicylidènes sont de type ML₂ (deux ligands organiques en capsulent le métal central). Ils adoptent en générale selon les conditions de milieu et de température, soit une géométrie plan-carrée (solvant neutre et anions non nucléophiles), soit une géométrie octaédrique dans le cas contraire (figure I.18)⁶⁰.

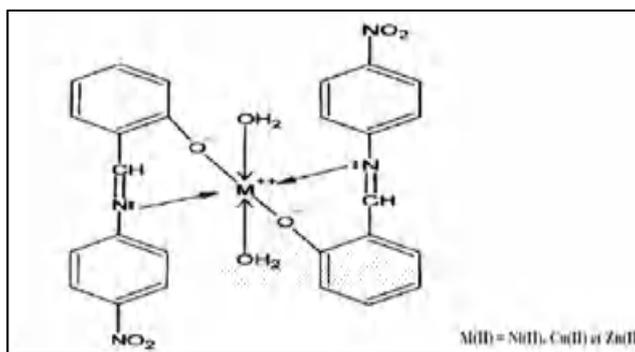


Figure I.18 : Structures proposées des complexes de Métal (II) de type ML₂ issus des anilines salicylidènes.

Un grand nombre de bases de Schiff, renfermant divers ponts diimines, ont ainsi été complexées par le fer^{61,62}, le cobalt⁶³, le nickel⁶⁴, le cuivre⁶⁵, le ruthénium⁶⁶⁻⁶⁸ et le manganèse.⁶⁹⁻⁷¹

III. Corrosion et protection

La corrosion au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve, en particulier la dégradation des métaux par interaction physicochimique avec l'environnement⁷². Il s'agit donc d'une détérioration irréversible d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. La corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée,...etc. Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contraintes en fonction des applications...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact.

III.1. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration⁷³. Cette substance chimique entraîne une diminution de la vitesse de la corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'un agent corrosif contenu dans le milieu agressif⁷⁴. L'emploi des inhibiteurs pour ralentir le processus de corrosion connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient⁷⁵.

III.2. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, ...) ou encore la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage⁷⁶,...etc.

III.3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés suivant leurs domaines d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film)^{73,76-78}. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter quelque fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

III.3.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

1. Les inhibiteurs organiques : les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganique pour de raison d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière⁷⁴. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : le radical amine (-NH₂), le radical mercapto (-SH), Le radical hydroxyle (-OH) et Le radical carboxyle (-COOH).

2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) : les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et se sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels que les chromâtes, molybdates, phosphates, silicates, Les cation sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^{79,80}. Le nombre de molécules en usage a l'heure actuelle va en se restreignant, car là plus part des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

III.3.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie la réaction électrochimique en bloquant soit les sites anodiques soit les sites cathodiques⁸¹. On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

1. Les inhibiteurs anodiques : sont généralement des substances inorganiques. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau par la

formation d'un film passif protecteur sur l'anode (siège de l'oxydation du métal) (figure I.19). Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité du courant de dissolution du métal et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif (figure I.20). Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

2. Les inhibiteurs cathodiques : l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (figure I.20). Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aère ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts (figure I.19).

Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

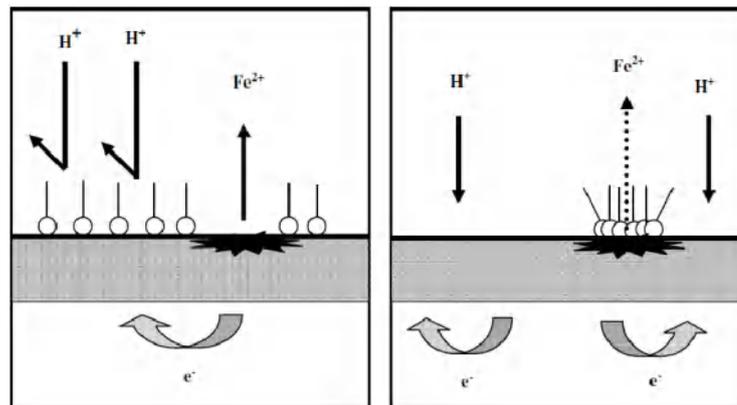


Figure 1.19 : Formation des couches barrières : a) Cathodique ; b) Anodique.

3. Les inhibiteurs mixtes : diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peut le potentiel de corrosion (figure I.20).

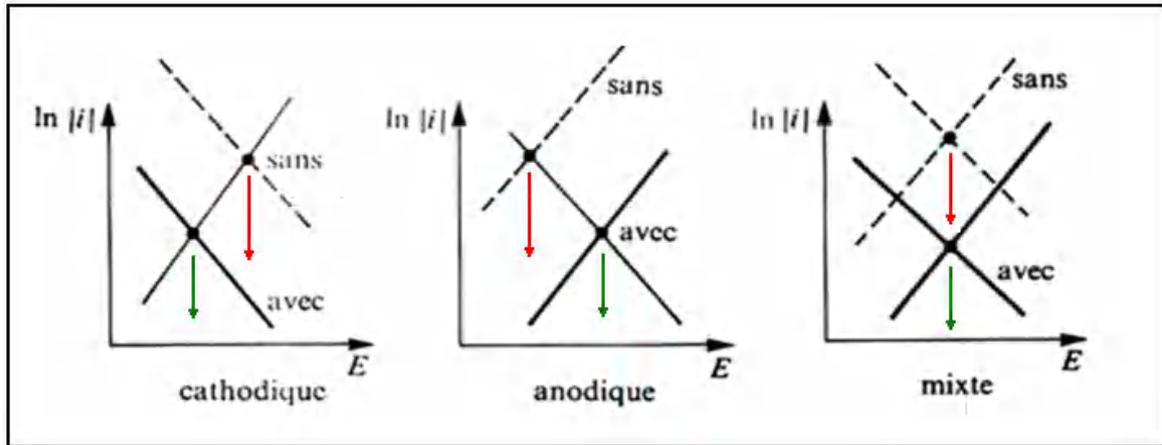


Figure 1.20 : Le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

III.3.3. Selon leur mode d'action

1. Les inhibiteurs d'adsorption : l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal peut ralentir le processus de corrosion. L'efficacité de l'inhibition dépend essentiellement de type d'adsorption : la physisorption et la chimisorption⁸².

L'adsorption physique (physisorption) conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals, les liaisons polaires (dépendant des charges de la surface métallique et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres.⁸³La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0)⁸⁴. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée.

L'adsorption chimique ou est plus importante que la physisorption, elle résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques de coordination. L'inhibiteur se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface

La chimisorption est un système irréversible qui dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. Ce phénomène est également spécifique car il est basé sur le transfert des électrons donc il dépend de la nature du métal en face.

2. Le blocage de la surface : ce type d'inhibition est réalisé sans modifier les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes du métal en contact du milieu et sans même modifier l'énergie d'activation. Il s'agit d'un recouvrement neutre de la surface qui représente un recouvrement purement géométrique.

Le taux de recouvrement θ est déterminé par la relation:

$$\theta = \gamma / \gamma_s$$

Où: γ - le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice; γ_s - le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

Après avoir trouvé les valeurs de θ on peut accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

3. L'inhibition passivante : cette forme d'inhibition, appelée aussi inhibition d'interphase, traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ce type d'inhibiteurs ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal /oxyde) et (oxyde /électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, stables, et faiblement poreux⁸⁵. Cependant, les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celle-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante.

III.4. Rappels bibliographiques

Les bases de Schiff représentent une classe importante des composés organiques, le développement et la synthèse de nouveaux dérivés comme inhibiteurs de corrosion attirent toujours l'attention des chimistes. Plusieurs études récemment réalisées sur les bases de Schiff ont montré que ces espèces chimiques présentent d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels : l'acier, le cuivre, l'aluminium⁸⁶⁻⁹¹.

Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide par les ligands bases de Schiff.

Q.H. Zhang et al⁹², Ont étudié l'effet inhibiteur de deux composés bases de Schiff 5-((3- phenylallylidene)amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (PATT) et 5-((thiophen-2-ylmethylene) amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (TATT) sur le comportement de la corrosion de l'acier X65, l'eau produite par les champs pétrolifères présente une meilleure performance d'inhibition de 89.1 % à la

concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes. Leurs effets d'inhibition sur la corrosion de l'acier au carbone dans le gisement pétrolier saturé en CO_2 a produit de l'eau.

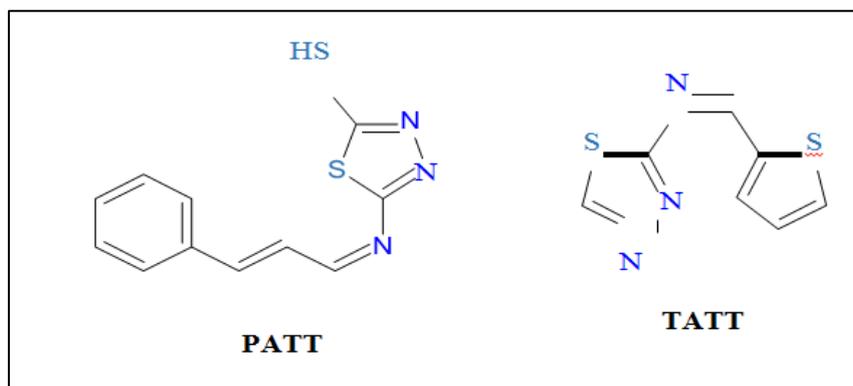


Figure I. 21 : Structures moléculaires des inhibiteurs PATT et TATT.

Nor Zakiah et al⁹³, ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M de : *N*-[(*E*)-11-benzylidene]-*N'*-phenyl-8,11-phenylenediamine (**a**), (*E*)-*N*8-benzylidene-*N*11-phenylbenzene-8,11-diamine (**b**), *N*-[(*E*)-11-chlorobenzylidene]-*N'*-phenylbenzene-8,11-diamine (**c**) et *N*-[(*E*)-11-methoxybenzylidene]-*N'*-phenylbenzene-8,11-diamine (**d**) à 25°C par les mesures électrochimiques et la perte de masse. Les courbes de polarisation indiquent que les composés utilisés sont des inhibiteurs mixtes. Les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés. Ils ont constaté que toutes ces bases de Schiff sont des excellents inhibiteurs, les paramètres quantiques des inhibiteurs sont calculés sous la forme neutre à savoir : E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (χ) montrent une bonne corrélation avec une efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité inhibitrice pour les composés étudiés est **c** > **b** > **d** > **a** et cela s'accorde bien avec les données expérimentales.

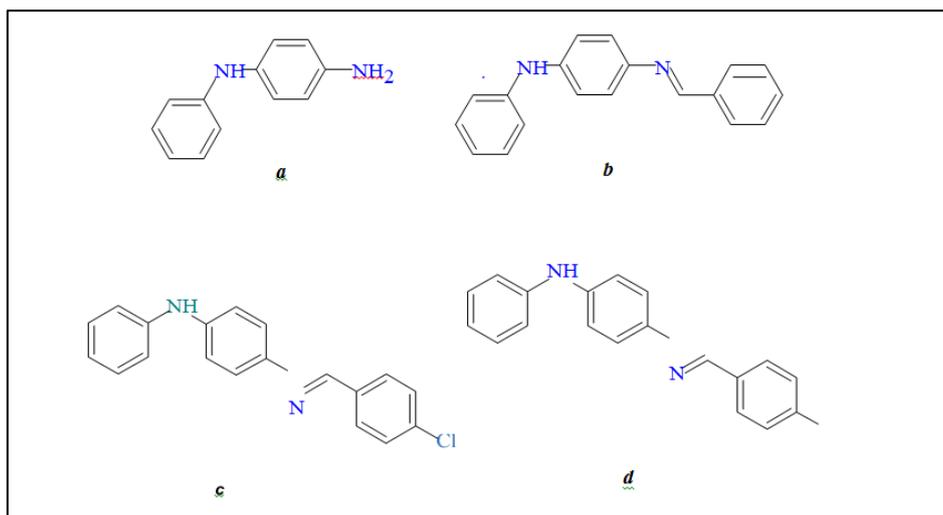


Figure I. 22: Structures moléculaires des inhibiteurs a, b, c et d.

D. Daoud et al⁹⁴ ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice d'une nouvelle base de Schiff S- hétérocyclique (SB) et de son amine correspondante (DBTDA) de la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1M à différentes concentrations et températures en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la microscopie à balayage électronique (SEM). Les résultats expérimentaux révèlent que SB et DBTDA sont des inhibiteurs efficaces et de type mixte, et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres chimiques quantiques sont calculés en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La corrélation entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux a été discutée.

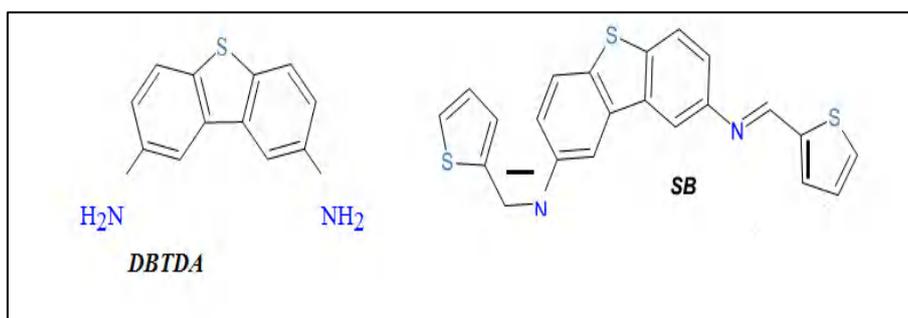


Figure I.23 : Structures moléculaires des inhibiteurs DBTBA et SB.

A. Ghames et al⁹⁵ ont synthétisé et caractérisé deux nouveaux composés bases de Schiff, à savoir le 4,4'-bis (2,4-dihydroxy benzaldéhyde) diphenyl éthane diimine (L1) et le 4,4'-bis (4-diéthylaminosalicylaldéhyde) diphenyléthanediiimine (L2). En utilisant l'analyse élémentaire, FTIR, RMN¹H et la spectrométrie de masse. L'action d'inhibition de la corrosion de ces bases de Schiff sur l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs a été étudiée par la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité de l'inhibition a été comparée à leur amine correspondante. Les résultats obtenus ont montré que L1 et L2 présentent une bonne efficacité inhibitrice qui croit avec l'accroissement de la concentration, atteignant une valeur maximale de 95.33% pour L1 et 94.18% pour L2 à 5×10^{-4} M et diminue avec l'augmentation de la température. Les droites de Tafel montrent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique. L'adsorption de L1 et L2 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les analyses du MEB ont révélé que l'inhibition se produit en raison de l'adsorption des molécules à l'interface métal / solution. Les paramètres quantiques ont été calculés en utilisant la méthode DFT.

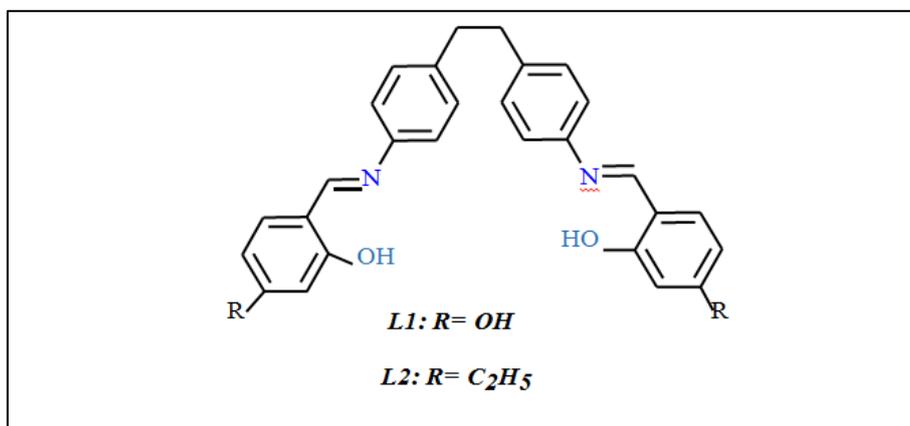


Figure I. 24 : Structures moléculaires des inhibiteurs **L1** et **L2**.

L'efficacité sur la prévention de la corrosion de trois dérivés de la benzidine nommés : Bis (4 (diméthylamino) benzyldène) biphenyl- 4,4'-diamine (DBB), bis (4-méthoxy benzyldène) biphenyl- 4,4'-diamine (MBB) et bis (4-chlorobenzylidène) bi- la phényl-4,4'-diamine (CBB) a été étudiée par M.A. Bedair et al⁹⁶ en utilisant la perte de masse, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), MEB, AFM, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation dynamique moléculaire (MDS). Ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff agissent comme des inhibiteurs mixtes.

L'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier doux obéit au modèle d'adsorption de Langmuir. Les résultats des études SEM, AFM et EDX confirment la formation de la couche protectrice sur la surface. L'efficacité inhibitrice varie selon la séquence $DBB > MBB > CBB$. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés, la corrélation entre les calculs théoriques et l'inhibition de l'efficacité du composé étudié est discutée selon la méthode DFT et la simulation dynamique moléculaire (MDS).

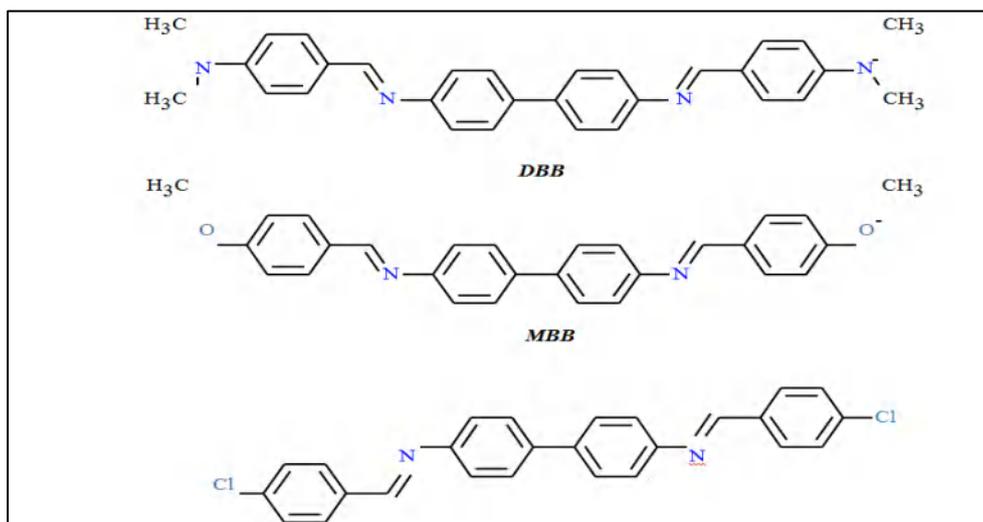


Figure I. 25 : Structures des inhibiteurs DBB, MBB et CBB

Références

1. M. E. Sanaa, S. E. Abdou, M. A. Hytham, A. E. Eman. *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2014) S3816-S3825.
- 1'. J.N.Collie et HR Le Sueur. *Journal of Chemical Society Transactions*, 65 (1894) 254-262.
2. C. Rivera, E. Pineyro, F. Giral, *Experientia*., 32 (1976) 1490.
3. A.Townshend et al., *Dictionary of analytical reagents*. CRC Press, (1993).
4. B. A. Bumin, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10997.
5. AB Boese JR. *Industrial and Engineering Chemistry*., 32.1(1940) 16-22.
6. R. Cal et al., *International journal of food microbiology*., 214 (2015) 145-150.
7. T. Sau-Fun, A.NG. Kok-Peng, J. Harilakshmi. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*., 24 (1983) 471-473.
8. S. Sergio, F. Dolores , F. Giuseppina, *Journal of coordination chemistry*., 22.3 (1990) 229-235.
9. M. EL Abbassi, B. Djerrari, E.M. Essassi, J. Fifani, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 7069.
10. P. Wilfried, *Directory of microbicides for the protection of materials: a handbook*, Springer Science & Business Media, (2005).
11. R. Harlod William, *Handbook of biocide and preservative use*., Springer Science & Business Media, (2012).
12. U.S.Youssef, *European Polymer Journal*., 36.8 (2000)1629-1644.
13. P.Vankateswar Rao et A. Venkata Narasaiah. *Indian Journal of Chemistry*., 42A (2003)1896 -1899.
14. L. Zema et al. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*., 75.2 (2010) 291-296.
15. U. Kunigoshi, *Chemotherapy*., 6.5 (1958) 336-341.
16. V.Pechmann, *Ber.*, 24(1891) 3600, *Ann.*, 273 (1893)194.
17. F.Arndt, , P.Nachtwey, *Ber.*,(1954), 57 (1489); *Chem. Abstr.*, 19 (1925) 286.
18. R.Kaushol, *J. Indian Chem. Soc.*, 23 (1946) 16.
19. A.B. Steele, A.B. Boese, M. F. Dull, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 460
20. J.H. Billeman, C.M.Smith, *J.Am.Chem.Soc.*, 74 (1952) 3174.
- 21.S.Sitran, D.Fregaona , F.Fargaglia. *Journal of Coordination Chemistry*., 22 (1990) 229-235
22. N.N.Melnikov. *Chemistry of pepticides*. Sous la dir. de F.A Gunther et J.D. Gunther . Springer Science & Business Media, (1971).

23. L. Haitinger, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.*, 6.1 (1985)103-106.
24. J. F. Stephen, E.Marcus, *The Journal of Organic Chemistry.*, 34 (1969) 2527-2534.
25. A. Z. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron.*, 59 (2003) 8463-8480.
26. Aggarwal, R. Rani, C. Kumar, R. Garg, G. Sharma, *J.Arkivoc.*, ii (2014) 120-134.
27. Kumar Gupta, G. Mittal, A. Kumar, V. Letters, *Organic Chemistry Journal.*, 11 (2014) 273-286.
28. A.Jilalat, A.Hashem, H. Al-Garadi, K.Karrouchi, E. Essassi, *J.Mar.Chim.Heterocycl.*, 16.1 (2017).
29. B. Djerrari, E.M. Essassi, J. Fifani, B. Garrigues, *C. R. Chimie.*, 5 (2002)177–183.
30. a) - M. Amari, Doctorat d'Etat, USTHB, Alger., (2003).
b)- M.Amari, Thèse de Magister, USTHB, Alger., (1996).
31. M. Bradai, These de Magister, Université de Djelfa., (2010).
32. S.Gorro, A. Kono, S.Iguchi, *Journal of pharmaceutical sciences.*, 57.5 (1968)791-795.
33. F.Z. Benkheira, M. Amaria, *Morroccain Journal of Heterocyclic Chemistry.*, 15.1 (2016) 85-91.
34. U.Kendur1, H.Geeta Chimmalagi, M.Sunil Patil, B.Kalagouda Gudasi, S.Christopher Frampton, *Applied Organometallic Chemistry.*, (2017).
35. Richa, N. Kumar, J. Sindhu, Y. Patil, S. Kumar Sharma, B. Pani, S.K. Mehta, R. Kataria, *Inorganic Chemistry Communications.*, (2020).
36. A. Marir, N.Toma-Mouas, B.Anak, E. Jeanneau, A. Djedouani, L.Aribi-Zouiouèche, F.Rabilloud, *Journal of Molecular Structure.*, (2020).
37. H.M. Faidallah, K.A. Khan, A.M. Asiri, *EurjChem.*, 2 (2011), p. 243-250.
38. M. Z.Chalaça, J. D. Figueroa-Villar, J. A. Ellena, E. E. Castellano, *Inorg. Chim. Acta.*, 328 (2002) 45–52.
39. H.S. Schiff, *Ann. Chim.*, (Paris), 131 (1864) 118-119.
40. K. Mokhnache, A. Karbab et N. Charef, *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, 19 (2020) 16-22.
41. C.P. Horwitz, R.E. Creager, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1006.
42. A. Prakash, D. Adhikari, *Inter. J. Chem. Resea.*, 4 (2011) 1891.
43. S. Baluja, A. Solanki, N. Kachhadia, *J.Iran.Chem. Soc.*, 3 (2006) 312.
44. K.C. Emregul, O. Atakol, *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003) 188.
45. S. Bilgic, N.Kaliskan, *Appl. Surf. Sci.*, 152 (1999) 107.
46. A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 124.

47. M.G. Hussein, S.F.L. Mertens, M. Gorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem.Phys.*, 78 (2003) 800.
48. Abdenour Guerraoui , Amel Djedouani , Erwann Jeanneau , Abdecharif Boumaza , Ali Alsalmé , Abdelkader Zarrouk , Kifah S.M. Salih , Ismail Warad, *J. Mol. Struct.*, 1220 (2020) 128728.
49. A. Favier, *L'actualité chimique.*, (2003) 108-115.
50. K. Fields, *J. Am., J. Chem. Soc.*, 74 (1992) 1528-1531.
51. M. Gardés-Albert, D. Bonne Font-Rousselot, Z. Abedinzadeh, D. Jore, *L'actualité Chimique.*, (2003) 91-96.
52. V.P. Pfeiffer, B. Lubbe, T. Tsumaki, *Ann. Chem.*, 84 (1933) 503.
53. A. Syaml, M. Mauya, *Trans. Met.*, 11 (1986) 172.
54. A. Xavier, P. Gobu, N. Srividhya, *Int. J. Multid. Res. Dev.*, 5 (2015) 134.
55. A. Xavier, P. Gopu , B. Akila, K. Suganya, *Int. J. Innova. Res. Dev.*, 8 (2015) 384.
56. P. Gopu, A. Xavier, *Inter. J. Sci. Res.*, 8 (2015) 1491.
57. N.P. Singh, P. Saini, A. Kumar, K. Kumar, *Int. J. Sci. Engin. Res.*, 3 (2014) 557.
58. A. Pradhan, A. Kumar, *Chem. Proc. Engin. Research.*, 35 (2015) 84.
59. G.G. Mohamed, M.M. Omar, A.M. Hindy, *J. Turk. Chem.*, 30 (2006) 361.
60. J.V. Dubbsky, A. Sokol, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 3 (1931) 548.
61. A.E. Martell, R.L. Belfort, M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 170.
62. M. Gullotti, L. Casella, A. Pasini, R. Ugo, *J. Chem. Soc. Dalton.Trans.*, 339 (1977).
63. R.H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1886.
64. B. Bosnish, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 627.
65. R.S. Downing, F.L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5861.
66. K. Smurray, A.M. Van Derbergen, B.O. West, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 203.
67. F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi, F. L'epplattenier, *J. Chem. Soc. A.*, (1969)1378.
68. M.M. Taqui Khan, N.H. Khan, N.I. Kureshy, A.B. Bouricha, Z.A. Shaikh, *Inorg. Chim. Acta.*, 170 (1990) 213.
69. J. Lewis, F.E. Mabbs. H.J. Weigold, *J. Chem. Soc. A.*, (1968) 1699.
70. K. Dey, *J. Indian. Chem. Soc.*, 48 (1971) 641.
71. S.L. Kessel, R.M. Emerson, P.G. Debrunner, D.M. Henderickson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1170.
72. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Masson et Cie. Paris*, (1969) 324-356.
73. H. Uhlig, *Dunod*, Paris, (1970).
74. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Lavoisier. Paris.*, (2002).
75. Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1) (1965) 79-80.

76. V. Thouard, J. Rochett, *Moniteur. Paris.*, (2000).
77. D. Londolt, *Lausanne : polytechniques et Univer-sitaires. Romandes.*, 12 (1997).
78. G. Trabaneli, V. Carassiti, *Plenum Press. New York.*, 1 (1970) 147.
79. S. Bradford, *Van Nostrand Reinhold, New York.*, (1992).
80. A.A. Almusallam, A.S. AL-Gahtani, A.S. Aziz RasheeduZzafar., *Building Materials and Structures (JBMS).*, 10 (2) (1996) 123-129.
81. P.S. Mangat, M.S. Elgarf, *Building Materials and Structures.*, 32 (1999) 89-97.
82. J.G.N. Thomas, *Ann. Univ. Ferrara. Italy.*, 453 (1980).
83. K.F. Khaled, M.M.K. AL-Qahtani, *Materials Chemistry and Physics.*, 113 (1) (2009) 150-158.
84. L.I. Antropov, *Butter-Worths. London.*, 147 (1962).
85. P. Bommersbach, *INSA.Lyon.*, 5 (2005) 154.
86. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso, A review, *J Mol. Liqu.*, 256 (2018) 565-573.
87. K. Xhanari, M. Finšgar, A review, *Arab. J. Chem.*, 12 (2019) 4646-4663.
88. Y. Qiang, L. Guo, H. Li, X. Lan, *Chem. Eng. J.*, 406 (2020) 126863.
89. Y. Qiang, S. Zhang, L. Wang, *J. Appl. Sur. Sci.*, 492 (2019) 228-238.
90. C. Verma, L. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi., a review, *J. Mol. Liqu.*, 251(2018) 100-118.
91. L. Guo, I.B. Obot, X. Zheng, X. Shen, Y. Qiang, S. Kaya, C. Kaya, *J. Appl. Sur. Sci.*, 406 (2017) 301-306.
92. Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang, *J. Mol. Liqu.*, (2019) 4-72.
93. N. Z. N. Hashim, El H. Anouar, K. Kassim, H. Mohd Zaki, I. Abdurrahman, A. Zaidi, *J Appl. Sur. Sci.*, (2019) 01-149.
94. D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corr. Sci.*, 94 (2015) 21.
95. A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. Ismaily Alaoui, M. Taleb, S. Chafaa., *I. J. Elect. Sci.*, 12 (2017) 4867 – 4897.
96. M.A. Bedair, S.A. Soliman, F. Mostafa. E. S. Bakr, L. Hassane, M. Chung, M. Salama, Z. Faleh, *J. Mol. Liqu.*, 317 (2020) 114015.

Chapitre II

Méthodes d'étude et conditions expérimentales

I. Méthodes physicochimiques d'analyses

I.1. Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule.

L'analyse structurale peut se diviser en différentes étapes dont chaque étape est importante et conditionne la suivante :

1. Sélection et montage d'un monocristal.
2. Etude préliminaires.
3. Collecte et réduction des données.
4. Solution de la structure.
5. Affinement de la structure.
6. Analyse, interprétation et présentation des résultats.

Les études de diffraction des rayons X sur monocristaux ont été réalisées sur deux sites dans les universités de Rennes 1 et de Nancy (Institut Jean Lamour).

Les études par diffraction sur monocristaux ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles KAPPA-CCD (Bruker-Nonius). La radiation utilisée est la raie Mo Ka du molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, à différentes températures. Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite

Les structures ont été résolues par une méthode directe et les affinements réalisés par une méthode des moindres carrés en utilisant la suite logicielle SHELX-97¹. Les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés de manière anisotropique. Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans les calculs sans affinement.

I.2. Spectrophotométrie infrarouge IR

Cette technique est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels qui constituent le composé synthétisé sont soumis à un rayonnement électromagnétique. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée².

On distingue trois principales zones dans le domaine infrarouge³:

-proche infrarouge: $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge: $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge: $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra Rouge de type FTIR-Biorad 135, avec pastilles de bromure de potassium KBr.

I.3. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN

C'est la meilleure méthode pour obtenir des renseignements structuraux sur les composés moléculaires, elle revêt donc une importance pratique en chimie car elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et même la conformation du composé étudié. Elle est devenue, pour ces raisons, une des techniques majeures d'étude aussi bien des structures moléculaires que des cristaux, dont on ne saurait se passer.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie de résonance magnétique nucléaire type Bruker Avance DPX250, sur les échantillons solides en utilisant le CDCl_3 comme solvants.

I.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et $1\ 100$ nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par « UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative.

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185 - 400 nm), visible (400 - 700 nm) et très proche infrarouge (700 - $1\ 100$ nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

L'absorption lumineuse a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels. Il y a alors modification de son énergie électronique qui entraîne des perturbations de E_{rot} et E_{vib} correspondants.

Le spectre réel correspond à un nombre immense de molécules ou autres espèces individuelles qui ne sont pas toutes dans un même état d'énergie. Le graphe résultant

correspond donc à une courbe qui enveloppe l'ensemble des transitions individuelles des espèces présentes.

Pour l'analyse des molécules, la spectroscopie UV-Visible admet de connaître les différentes transitions électroniques⁴.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre UVVisible UV-1650 PC Shimadzu, relié à un micro-ordinateur.

I.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un Banc Koefer type WME, Nr 6865 à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

II. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs peuvent être classés selon deux groupes:

- Les méthodes stationnaires.
- Les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.1. Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)

Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution ont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique.

Étant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation (figure II.I) peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction:

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge;

- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

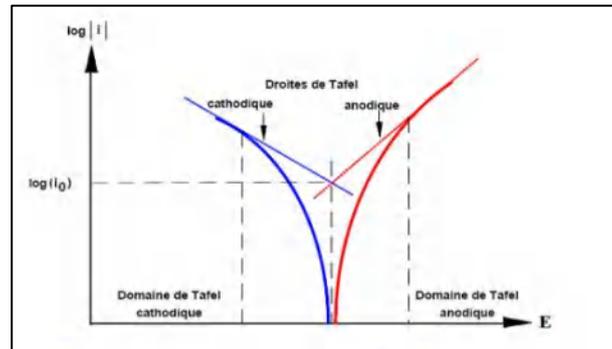


Figure II.I. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Ces techniques stationnaires restent toutes fois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode transitoire)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire non destructive qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode-solution.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle θ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont représentés par des spectres de Nyquist et interprétés généralement par un circuit équivalent selon la figure II.2.

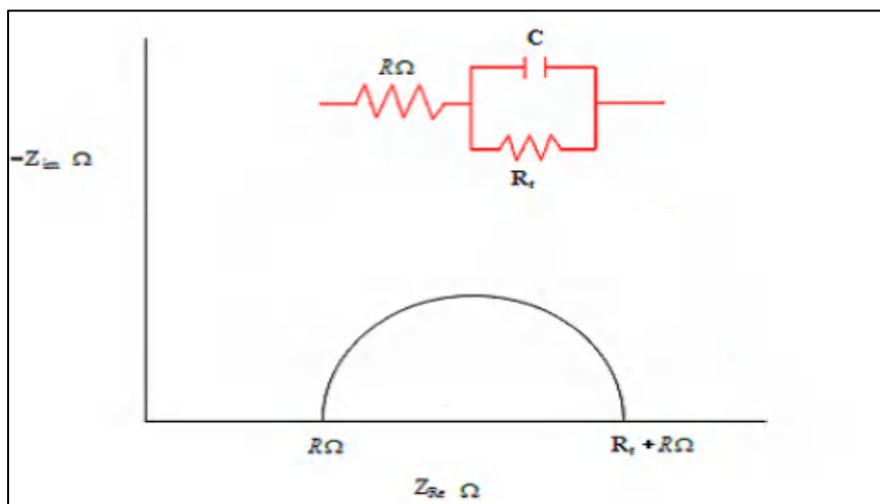


Figure II.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique par le diagramme d'impédance correspondant.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit⁵. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences: lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution⁶.

II.3. Mesures électrochimiques

Les mesures pour les études électrochimiques consiste en un ensemble Voltalab40 (potentiostat /galvanostat PGZ 301 de Radiometeranalytical piloté par le logiciel VoltaMaster 4). Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule cylindrique surmontée d'un couvercle de contenance de 200 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, et avec un système à trois électrodes. Une électrode de référence au

calomel saturée (ECS), une contre-électrode constituée d'un fil de platine, l'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier de surface active de $0,19 \text{ cm}^2$ (figure II.3).

l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie décroissante (400 - 2000) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage avec l'acétone puis d'un séchage sous un flux d'air avant l'immersion.

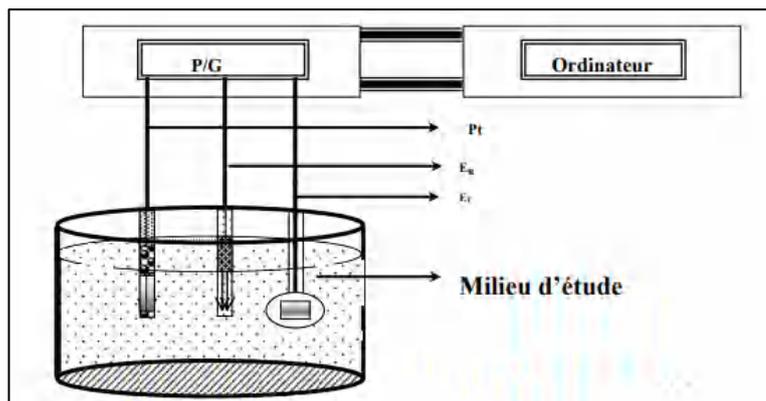


Figure II.3. Dispositif de mesures électrochimiques.

II.3.1. Courbes de polarisation

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-700 mV/ECS à -100 mV/ ECS) à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s à température $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette faible vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 min.

II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimiques sont effectuées après 30 min d'immersion du matériau dans le milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, avec 5 points par décade.

II.4. La voltamétrie cyclique

C'est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse⁷. Son principe consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle d'où vient son appellation standard de voltamétrie cyclique .

La voltamétrie cyclique est basée sur la réalisation d'un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm v_i t$$

v : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

Voltammogramme ou voltampérogramme est le graphe qui représente l'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie en fonction de la valeur de $E(t)$.

Dans la voltammétrie cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage (figure II.4)

Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique.

E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique.

$E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

ΔE : différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

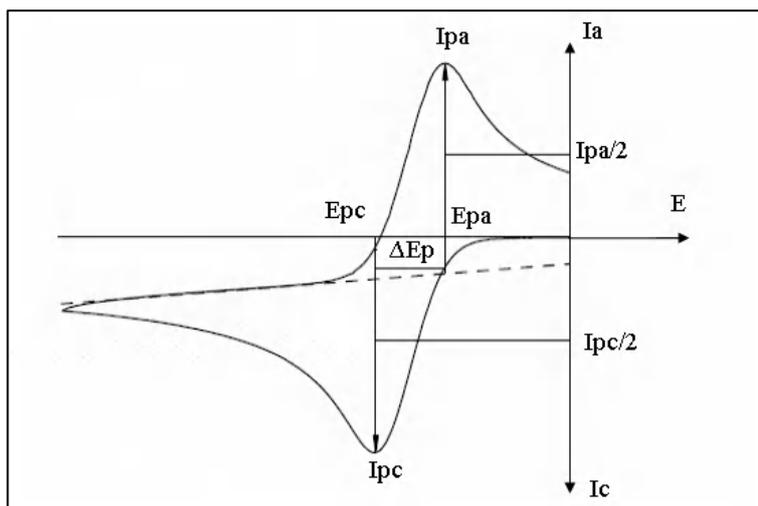


Figure II.4 : Un voltampérogramme cyclique

II.4.1. Dispositif expérimental

L'appareillage utilisé pour l'étude de la voltamétrie cyclique est semblable à celui de l'étude électrochimique qui consiste en un ensemble Voltalab40 (potentiostat/galvanostat PGZ 301 de Radiometer analytical piloté par un logiciel Voltmaster4).

La cellule est munie de trois électrodes suivant un montage classique :

- L'électrode de travail en platine (ET) de 1 mm de diamètre. Elle est polie, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et enfin séchée avant chaque utilisation.
- La contre électrode ou électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- L'électrode de référence (ER), au calomel saturée en KCl (ECS).

Le solvant utilisé est le (DMF) et le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP 0,1M) comme un sel du support.

II.4.2. Conditions opératoires

- Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte.
- Tous les essais ont été effectués à température ambiante.
- Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des composés (L1-L3) à la concentration 10^{-3} .

L'électrolyte agressif utilisé dans l'étude de l'inhibition de la corrosion est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) 1M avec l'eau bi distillée.

Les gammes de concentration des inhibiteurs (L1-L3): de 10^{-4} M à 10^{-2} M.

III. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans L'étude de l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de nos composés synthétisés est l'acier au carbone XC48 (les lettres XC signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites).

Le choix de cet acier a une relation directe avec leur multiples applications dans l'industrie qui s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserve alimentaires, en passant par les composés électroniques et même les coques de certains bateaux⁸.

Ces matériaux (les aciers) sont en grande majorité constitués de fer soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, ...).

La composition chimique et massique de l'acier XC48 est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en pourcentage massique.

Eléments	C	S	Mn	P	Si
Pourcentage massique	0,52-0,50	≤ 0,035	0,50-0,80	≤ 0,035	0,40 max

Références

1. G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Cryst Section., C 71 (2015) 3–8 Pt 1.
2. J.P. Sutter, S. Dhers. Inorgchem., 48 (2009) 5820.
3. A. Lecloux, Catal. Sci. Techn., (1981).
4. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Spectroscopy for Surface Science, New York., (1998).
5. H. Takenouti, B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes., (2004) 123.
6. F. Monsfild, W.M. Kendig, W.J. Lorenz, J. Electrochem. Soc., (1985) 32.
7. B. Le Gorrec Edt. Masson.Paris., (2005).
8. R.M. Latanision, Mater. Perform., 26 (1987) 9.

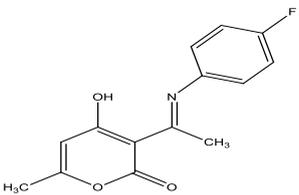
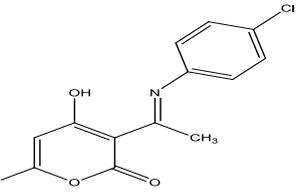
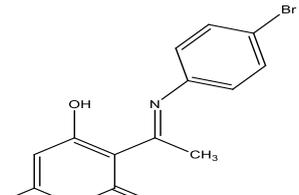
Chapitre III

Synthèse et caractérisation des
trois composés bases de Schiff

I. Introduction

La synthèse et les structures des bases de Schiff ont été largement étudiées par les biologistes et les chimistes¹. Ces composés présentent un large spectre d'applications biologiques et/ou thérapeutiques. L'un des objectifs de l'étude de leur chimie structurale est de développer des imitations de protéines et d'enzymes². L'information structurale est utile pour étudier les propriétés de coordination des bases de Schiff, Elles sont connues comme étant de bon complexant^{3,4}. Ils ont une grande capacité de complexation des métaux de transition^{5,6}. Ils sont également utilisés comme inhibiteurs de corrosion⁷. Avec cette approche et dans le cadre de nos recherches sur l'utilisation de l'acide déshydroacétique et de ses dérivés en synthèse hétérocyclique⁸⁻¹³, nous rapportons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale de trois nouveaux composés bases de Schiff, cités dans le tableau III-1, qui feront l'objet d'une étude catalytique et électrochimique.

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des composés synthétisés.

Ligand	Nom systématique (nom abrégé)
 <p style="text-align: right;">(L₁)</p>	<p><i>(E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate</i></p>
 <p style="text-align: right;">(L₂)</p>	<p><i>(E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate</i></p>
 <p style="text-align: right;">(L₃)</p>	<p><i>(E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-bromiminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate</i></p>

II. Synthèse

II.1. Synthèse de (*E*)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(*p*-fluoriminio)éthyl]-2H-pyran-4-olate (L1)

(L1) est synthétisé à partir d'un mélange équimolaire (0.01 mol) du DHA et le 4-fluoro aniline (0.01 mol) dans l'éthanol absolu (30 mL).

Sous agitation, le mélange est porté à reflux pendant deux heures. Après refroidissement à température ambiante, on a laissé le solvant s'évaporer lentement et un précipité blanc sous forme d'aiguilles se dépose. Celui-ci est filtré.

RMN ^1H (CDCl_3), δ ppm: 2.15 (s, 3H, CH_3); 2.55 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.75 (s, 1H, CH_{Pyr}); les protons aromatiques apparaissent sous forme d'un signal multiple dans l'intervalle 7.2-6.5 ;13.5 (s, $\text{H}_{\text{O-H...N}}$). Le produit est soluble dans le MeOH, DMSO, DMF, CHCl_3 et EtOH chaud.

II.2. Synthèse de (*E*)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(*p*-chloriminio)éthyl]-2H-pyran-4-olate (L2)

De manière identique, (L2) a été synthétisé par réaction du DHA (0.01 mol) et du 4-chloro aniline (0.01 mol) dans l'éthanol absolu (30 mL), dans un rapport molaire. Le mélange est maintenu sous reflux pendant deux heures, le produit se dépose sous forme de poudre blanche. Le précipité est filtré puis recristallisé dans un mélange de 75 % d'éthanol et 25 % d'eau distillée. Des monocristaux blanchâtre sont obtenus.

RMN (CDCl_3), δ ppm: 2.15 (s, 3H, $^1\text{H CH}_3$); 2.57 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.74 (s, 1H, CH_{Pyr}); les protons aromatiques apparaissent sous forme d'un signal multiple dans l'intervalle 7.42-6.9 ;15.3 (s, $\text{H}_{\text{O-H...N}}$). Le produit est soluble dans le MeOH, DMSO, DMF, CHCl_3 et EtOH chaud.

II.3. Synthèse de (*E*)-6-méthyl-2-oxo-3-[1-(*p*-bromoriminio)éthyl]-2H-pyran-4-olate (L3)

De manière identique, (L3) a été synthétisé par réaction du DHA (0.01 mol) et du 4-bromo aniline (0.01 mol) dans l'éthanol absolu (30 mL). Le mélange est maintenu sous reflux et agitation, le produit se dépose sous forme de poudre blanche après 1h30mn, filtré puis recristallisé dans l'éthanol avec quelques gouttes d'eau distillée. Des monocristaux sous forme d'aiguilles sont obtenus.

RMN ^1H (CDCl_3), δ ppm: 2.14 (s, 3H, CH_3); 2.63 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.8 (s, 1H, CH_{Pyr}); les protons aromatiques apparaissent sous forme d'un signal multiple dans l'intervalle 7.2-7.7 ;15.5 (s, $\text{H}_{\text{O-H...N}}$). Le produit est soluble dans le MeOH, DMSO, DMF, CHCl_3 et EtOH chaud.

Les trois ligands ont été synthétisés selon le schéma réactionnel suivant :

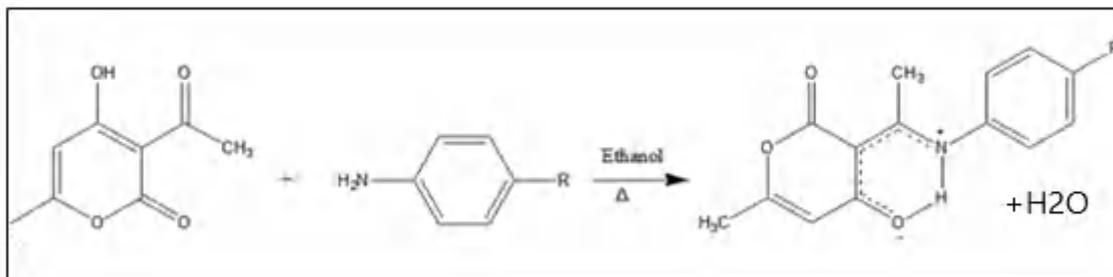


Figure III.1 : Schéma réactionnel de la synthèse de L₁(R=F), L₂(R=Cl) et L₃(R=Br).

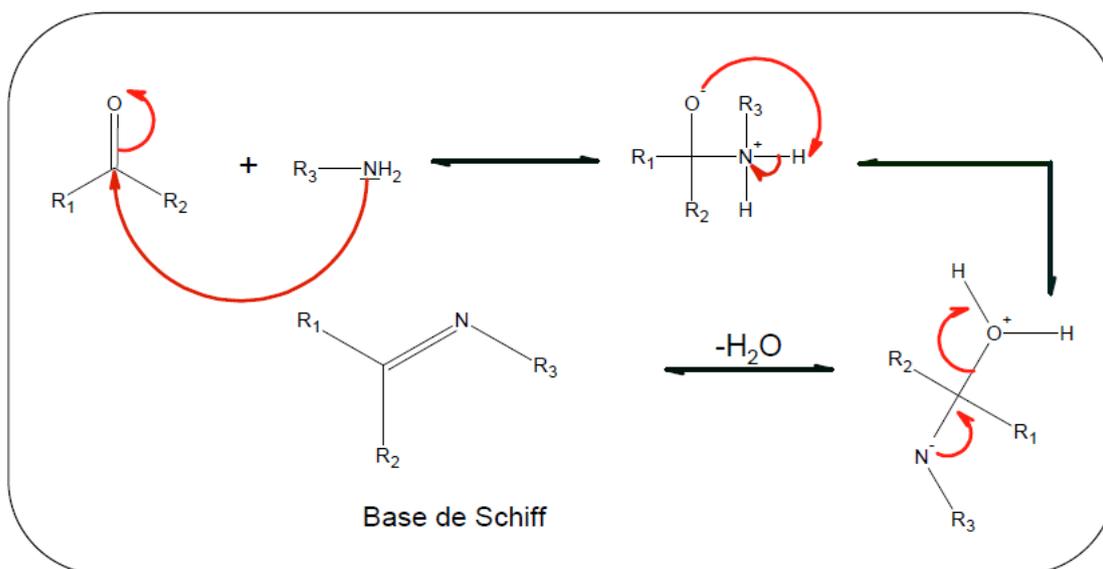


Figure III.2 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.

Le tableau ci-dessous résumant les principales caractéristiques des trois composés :

Tableau III.2 : Données analytiques des ligands.

Composé	Formule Brute	Rdt (%)	T _f (°C)
L ₁	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NF	61	137
L ₂	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NCl	41	140
L ₃	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NBr	48	190

III. Etude spectroscopique

III.1. Spectre infrarouge

L'IR de tous les composés est presque identique. La forme Zwitterionic est observée à l'état solide est en bon accord avec la détermination structurale. Les bandes qui apparaissent aux alentours de 3400 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation $\text{O}\cdots\text{H-N}^+$ ³. Les bandes d'absorption de $\nu(\text{C=N})$ sont observées à 1555 et 1570 cm^{-1} pour L1, L2, et L3 respectivement^{14,15}. D'une autre part les bandes observées entre 1207 et 1275 cm^{-1} sont assignées aux fréquences $\nu(\text{C-O})$ (phenolic)^{16,17}. Les bandes d'absorption à 1610 cm^{-1} est dû à l'élongation du groupement CO; la valeur semble être inférieure à celle d'une fonction typique C=O ($1712\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$) et indique la forme énolique des molécules dans laquelle le proton est transféré de l'atome d'oxygène à l'atome d'azote.

Tableau III.3 : Valeurs d'absorption de l'IR des composés L1- L 3 à l'état solide.

Ligands	Bande d'adsorption (cm^{-1})			
	$\nu(\text{O}\cdots\text{H-N}^+)$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$
L1	3410	1558	1608	1275
L2	3405	1555	1610	1210
L3	3418	1565	1602	1255

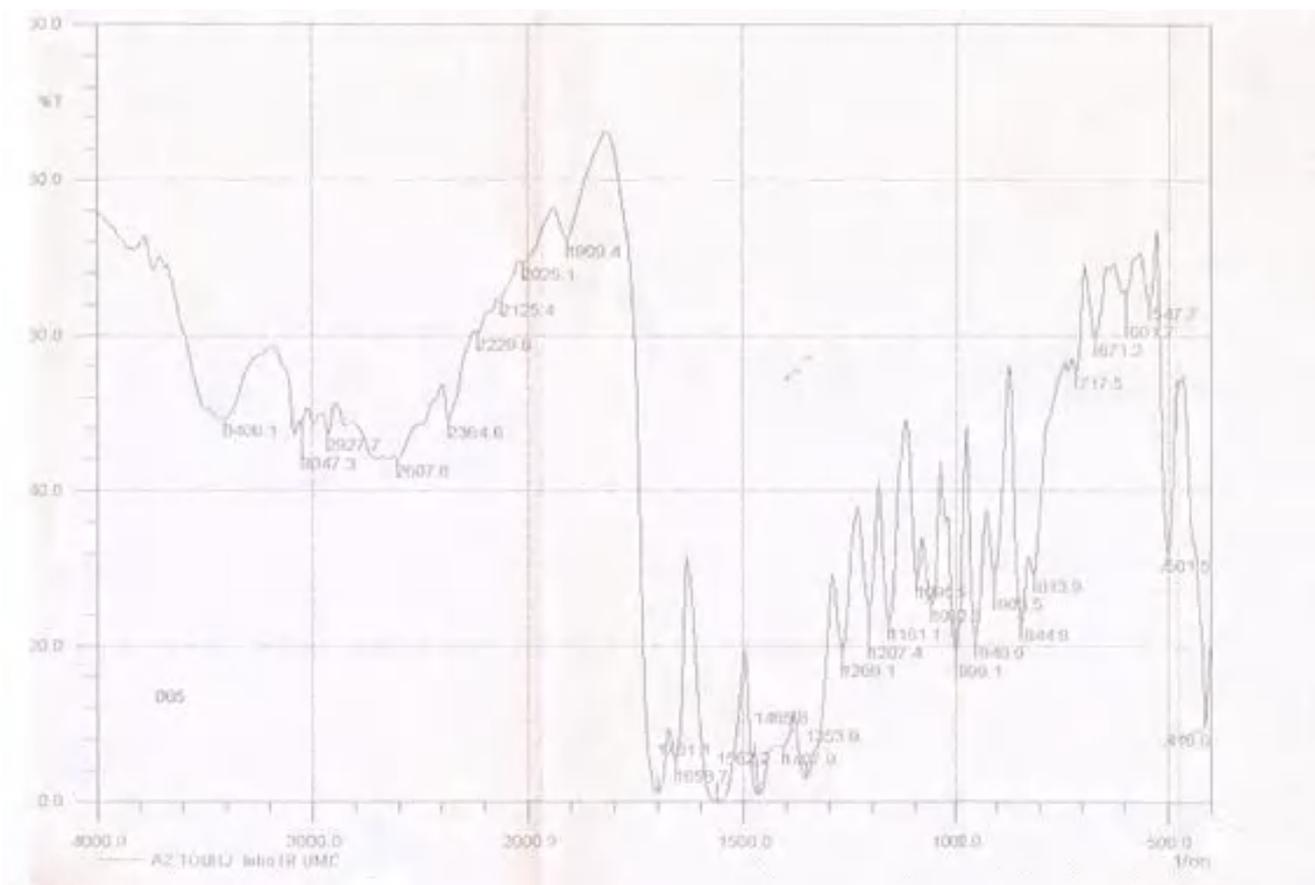


Figure III.3. Spectre IR du ligand L1.

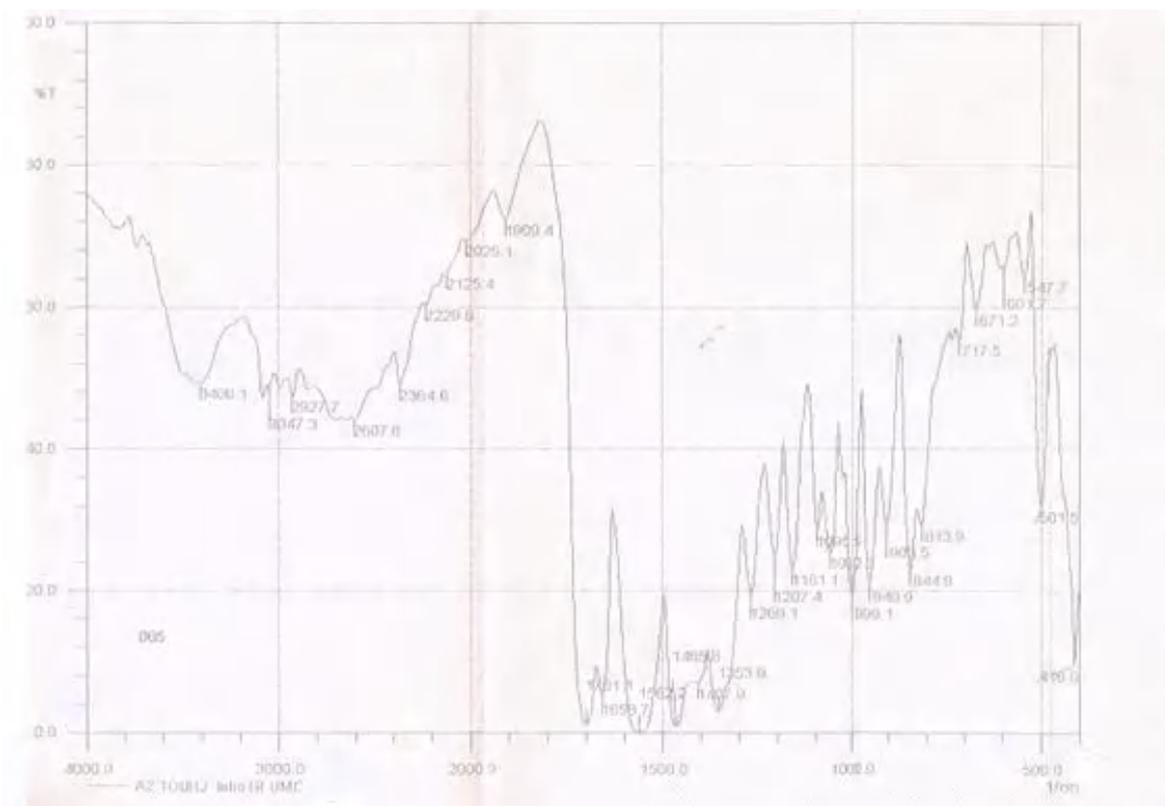


Figure III.4. Spectre IR du ligand L2.

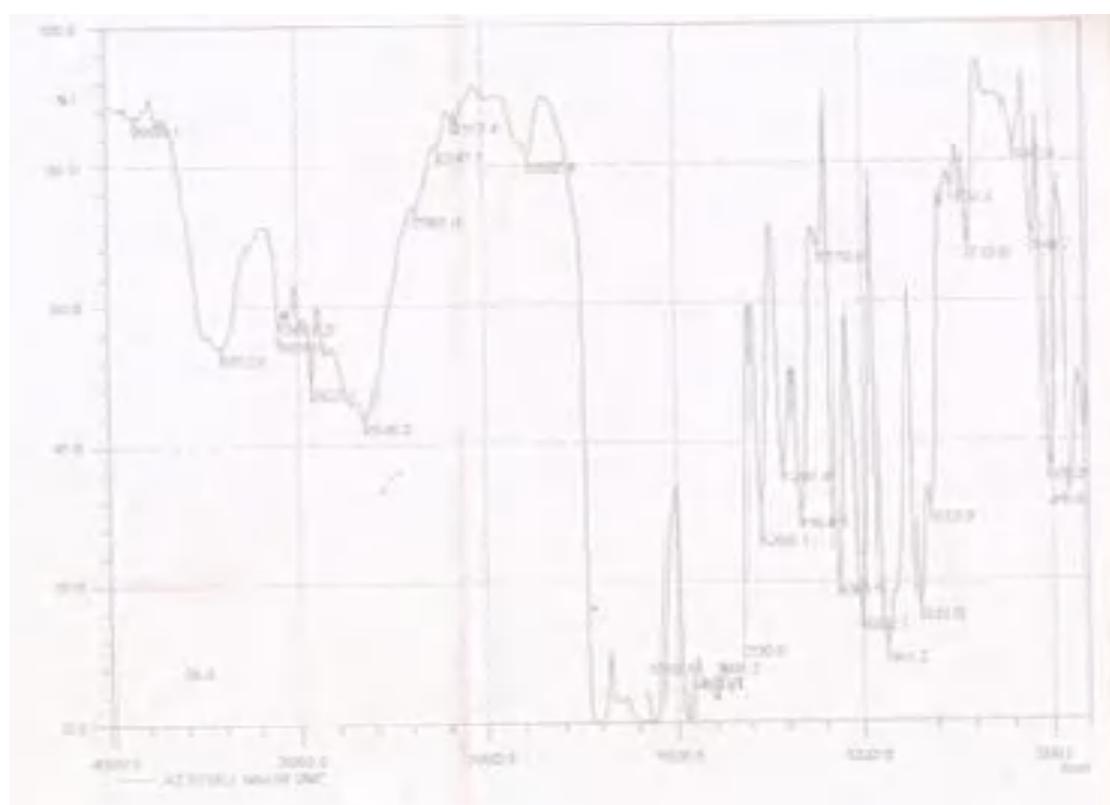


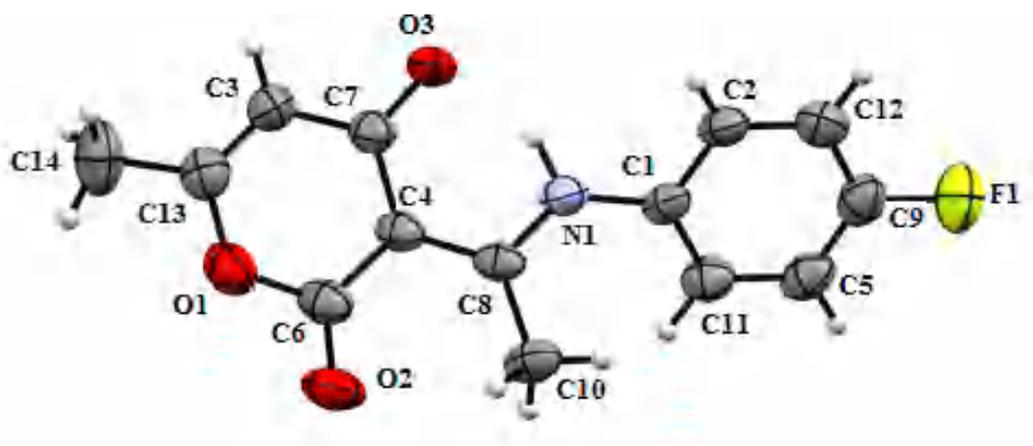
Figure III.5. Spectre IR du ligand L3.

IV. Etude structurale

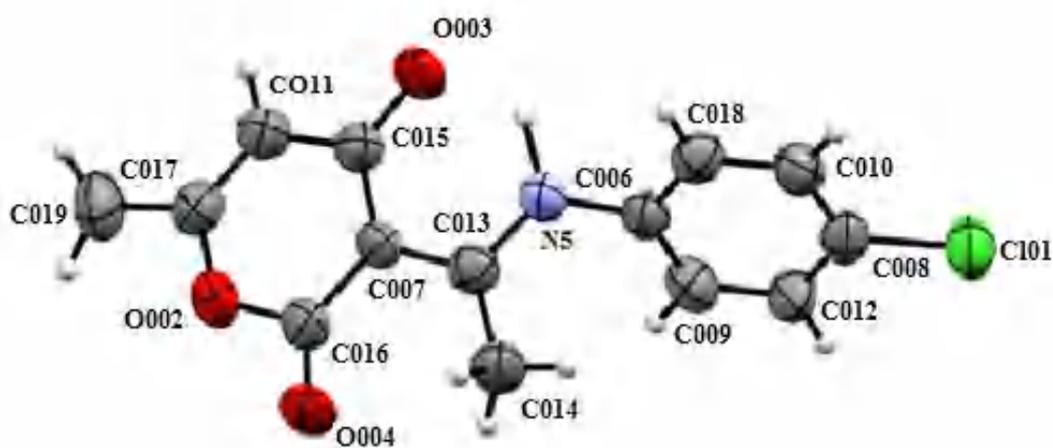
La collection des données a été réalisée à température ambiante pour L1 et L2 et à basse température (150°K) pour L3, à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Les structures ont été déterminées, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel Win GX où les structures ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme Sir. Les atomes d'hydrogènes ont été placés par le calcul géométrique.

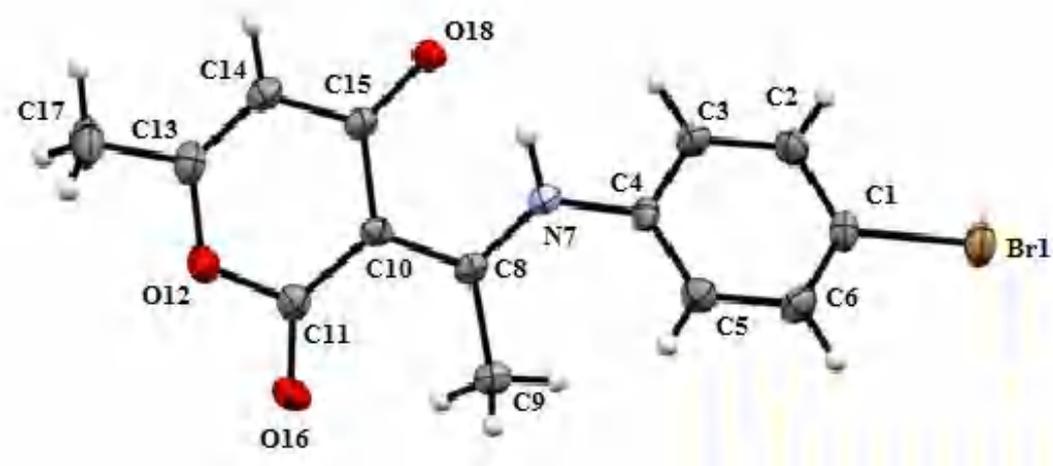
Les coordonnées atomiques, les distances des liaisons, les angles des liaisons et les facteurs d'agitations thermiques sont donnés dans les tableaux : 1, 2, 3 et 4 (Annexes I, II et III) respectivement.



L1



L2



L3

Figure III.6: Vue en perspective de L₁, L₂ et L₃ avec numérotation des atomes.

Tableau III.4: Conditions d'enregistrements et résultats du composé (L1).

<u>Données cristallographique et physiques</u>	
Composé	L1
Formule brute	[C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NF]
Masse molaire: g.mol ⁻¹	261.25
Cristal	Aiguilles
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
a ; Å	4.0119(3)
b ; Å	23.6690(17)
c ; Å	12.8177(10)
α ; deg	90
β ; deg	94.494(2)
γ ; deg	90.00
V ; Å ³	1213.40(16)
Z	4
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.430
μ(mm ⁻¹)	0.111
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.71073
Température °K	293(2)
<u>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</u>	
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	- 4 ≤ h ≤ 4 -28 ≤ k ≤ 28 -15 ≤ l ≤ 15
limites d'enregistrement en Θ ; deg	1.72-25.69
<u>Condition pour les affinements structuraux</u>	
Nombre de réflexions enregistrés	118724
Nombre de réflexions indépendantes	2280
Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	1503
Nombre de variables	209
Method de Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
R	0.0336
Rw	0.1311
Rint	0.0519
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.290/-0.287
G.O.F	0.966

Tableau III.5: Conditions d'enregistrements et résultats du composé L2.

<u>Données cristallographique et physiques</u>	
Composé	L2
Formule brute	[C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NCl]
Masse molaire: g.mol ⁻¹	277.70
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; Å	7.5606(5)
b ; Å	8.7382(7)
c ; Å	10.2086(12)
α ; deg	85.018(4)
β ; deg	79.311(3)
γ ; deg	76.008(8)
V ; Å ³	642.45(10)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.436
μ(mm ⁻¹)	0.300
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.071073
Température °K	293(2)
<u>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</u>	
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-8 ≤ h ≤ 8 -10 ≤ k ≤ 9 -12 ≤ l ≤ 12
limites d'enregistrement en Θ ; deg	2.03-25.58
<u>Condition pour les affinements structuraux</u>	
Nombre de réflexions enregistrés	4176
Nombre de réflexions indépendantes	2248
Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	1059
Method de Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Nombre de variables	173
R	0.1082
Rw	0.1745
Rint	0.0673
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.379/-0.374
G.O.F	0.971

Tableau III.6 : Conditions d'enregistrements et résultats du composé L3.

<u>Données cristallographique et physiques</u>	
Composé	L3
Formule brute	[C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NBr]
Masse molaire: g.mol ⁻¹	322.16
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnab
a ; Å	9.6906(2)
b ; Å	9.9780(3)
c ; Å	26.7807(9)
α ; deg	90
β ; deg	90
γ ; deg	90
V ; Å ³	2589.50(13)
Z	8
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.653
μ(mm ⁻¹)	3.178
Dimensions du cristal ; mm	0,2x0,20x0,3
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.71073
Température °K	150(2)
<u>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</u>	
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-8 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -34 ≤ l ≤ 21
limites d'enregistrement en Θ ; deg	3.03-27.36
<u>Condition pour les affinements structuraux</u>	
Nombre de réflexions enregistrés	11767
Nombre de réflexions indépendantes	2945
Nombre de réflexions enregistrées Avec I > 3σ(I)	2309
Method de Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Nombre de variables	174
R	0.0403
Rw	0.068
Rint	0.0293
Premier pic de densité électronique Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.062/-0.308
G.O.F	0.955

IV.1. Description structurale

L'étude cristallographique montre que (L_1) cristallise dans un système monoclinique, son groupe d'espace est $P2_1/c$ et il a un nombre de motifs par maille ($Z=4$), (L_2) cristallise dans le système triclinique, son groupe d'espace est $P-1$ avec deux motifs par maille ($Z=2$) et (L_3) cristallise dans le système orthorhombique, son groupe d'espace est $Pnab$ avec huit motifs par maille ($Z=8$).

Les molécules organiques bases de Schiff adoptent la forme tautomérie phénol-imine ($N\dots H-O$)^{18,19}; ou bien céto-amine ou bien un mélange des deux formes. Dans la structure cristalline de N -(2-pyridyl)-2-oxo-1-naphtylidene-méthylamine, Il y a deux molécules indépendantes qui présentent les deux formes en même temps avec la distance C-O égale à 1.263 (4) et 1.279 (4) Å dans les formes céto-amine et phénol-imine respectivement²⁰. Cependant nos trois composés adoptent la forme zwitterionique²¹ avec un groupe énolate anionique et un groupe imine cationique (figure III-2). La distance C-N_{imine} [1.325(3), 1.352(6) et 1.325(3) Å] dans les trois composés respectivement, est similaire à une double liaison est comparable aux valeurs 1.314(4) et 1.307(3) Å observées dans les composés : 1-diméthylamino-3-diméthylimino-1-phénylpropène perchlorate²² et diméthylamino-3-diméthylimino-2-(p-méthoxyphényl) propène perchlorate²³.

Les longueurs des liaisons C-O_{hydroxy} [1.260(3), 1.274(5) et 1.260(2) Å] respectivement sont intermédiaires entre simple et double liaison entre carbone-oxygène (1.362 Å, 1.222 Å)²⁴ (tableau III.7), indiquant le caractère zwitterionique des composés étudiés²⁵.

Dans l'ensemble, les trois molécules ne sont pas planes, l'angle dièdre entre le cycle aromatique et le cycle de l'acide déshydroacétique est de 37.35° pour L_1 , cependant il est de 68.18 et 51.23 dans le cas de L_2 et L_3 respectivement.

Tableau III.7: Les distances et les angles (°) dans les trois structures.

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
L1			
F1–C9	1.359(3)	C8–N1–H12	110.3(19)
O3–C7	1.260(3)	C8–C4–C7	121.7(2)
C4–C8	1.419(4)	O3–C7–C4	123.1(2)
C4–C7	1.440(4)	N1–C8–C4	117.3(2)
N1–C8	1.325(3)		
N1–H12	0.90(3)		
L2			
Cl01–C008	1.731(5)	C015–C007–C013	121.4(4)
O003–C015	1.274(5)	N005–C013–C007	117.2(4)
N005–C013	1.352(6)	O003–C015–C007	123.5(4)
C007–C015	1.417(6)	H3–N05–C013	120.55
C00–C013	1.431(6)		
N005–H2	1.090		
L3			
Br1–C1	1.900(2)	C8–N7–H7	115.1
N7–C8	1.322(3)	N7–C8–C10	117.30(17)
C8–C10	1.433(3)	C8–C10–C15	120.33(18)
C10–C15	1.451(3)	O18–C15–C10	123.60(18)
C15–O18	1.260(2)		
N7–H7	0.88		

L'atome d'hydrogène lié au groupe imine participe à une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome énolate N-H...O [0.90, 1.091 et 0.880Å] pour L₁, L₂ et L₃ respectivement, en générant un plan à 6 centres²⁶ (tableau III.7).

Cette distance est en accord avec des liaisons hydrogènes similaires reportées dans la littérature pour de composés Zwitterioniques phénolates^{27,28}.

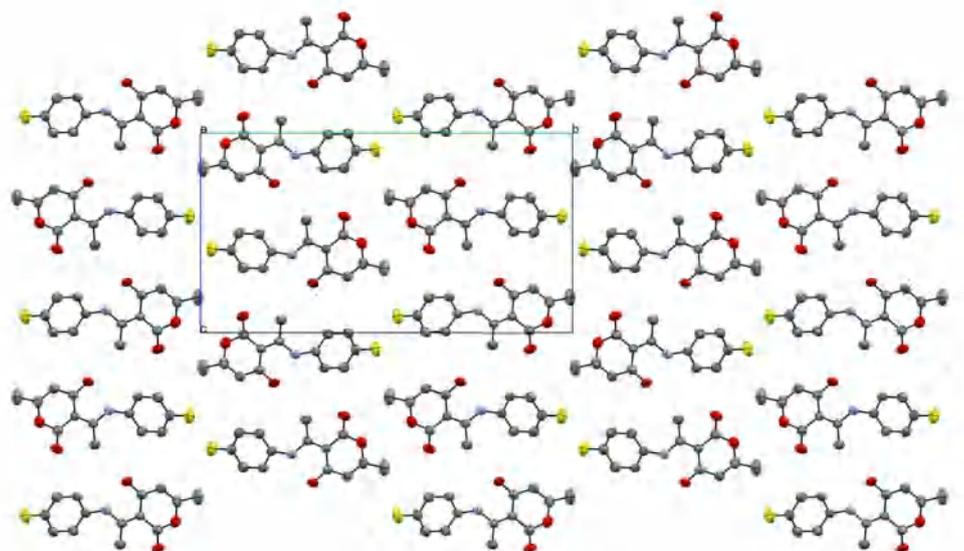
IV.2. Réseau cristallin

Dans le réseau cristallin, les molécules de L₁ sont alignées tête-queue selon l'axe b, en colonnes parallèles à l'axe [001] et la structure est stabilisée par trois types d'interactions de type C-H...O. Cette disposition sépare les groupes équivalents en colonnes de 4.012 (1) Å (figure III.3, Tableau III.7).

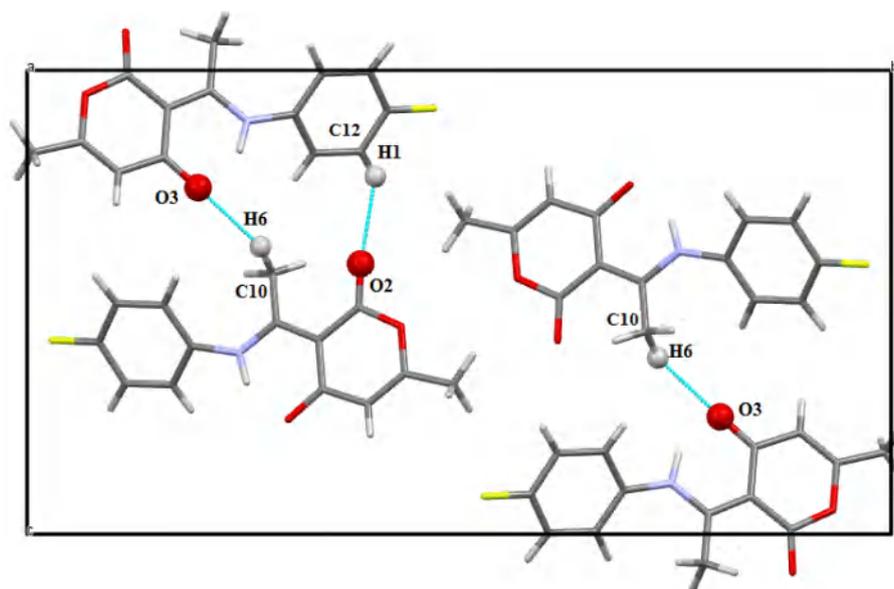
Les molécules de L₂ présentent une liaison hydrogène intermoléculaire N5-H2...O3. Dans le cristal et les molécules sont alignées le long de l'axe c; formant des couches qui s'étendent en zigzag parallèlement au plan (b,c) (figure III.4). Il n'y a pas d'autres liaisons hydrogènes significatives. Dans la structure cristalline de L₃, la structure est stabilisée par quatre types d'interactions C-H...O générant des chaînes en zigzag le long de l'axe c (figure III.5, Tableau III.8).

Tableau III.8 : Paramètres des liaisons hydrogènes des trois composés.

D-H...A	D (D-H)	D (H...A)	D (D-A)	D-H-A
L₁				
N1-H12...O3	0.91(3)	1.72(3)	2.545(3)	150(3)
C12-H1...O2	0.92(3)	2.49(3)	3.236(3)	139(2)
C10-H5...O2	0.94(3)	2.30(3)	2.762(4)	109(2)
C10-H6...O3	1.04(4)	2.40(4)	3.311(4)	145(3)
L₂				
N005-H2..O003	1.0900	1.7400	2.535(5)	126.00
L₃				
N7-H7...O18	0.8800	1.7600	2.528(2)	144.00
C3-H3...O16	0.9500	2.5700	3.472(3)	158.00
C9-H9B...O16	0.9800	2.3100	2.787(3)	109.00
C9-H9C...O18	0.9800	2.4900	3.252(2)	134.00
C14-H14...O16	0.9500	2.5800	3.524(3)	172.00



(a)



(b)

Figure III.7 : Projection sur le plan (bc) montrant l'empilement des molécules de (a) et liaisons hydrogènes de L1.

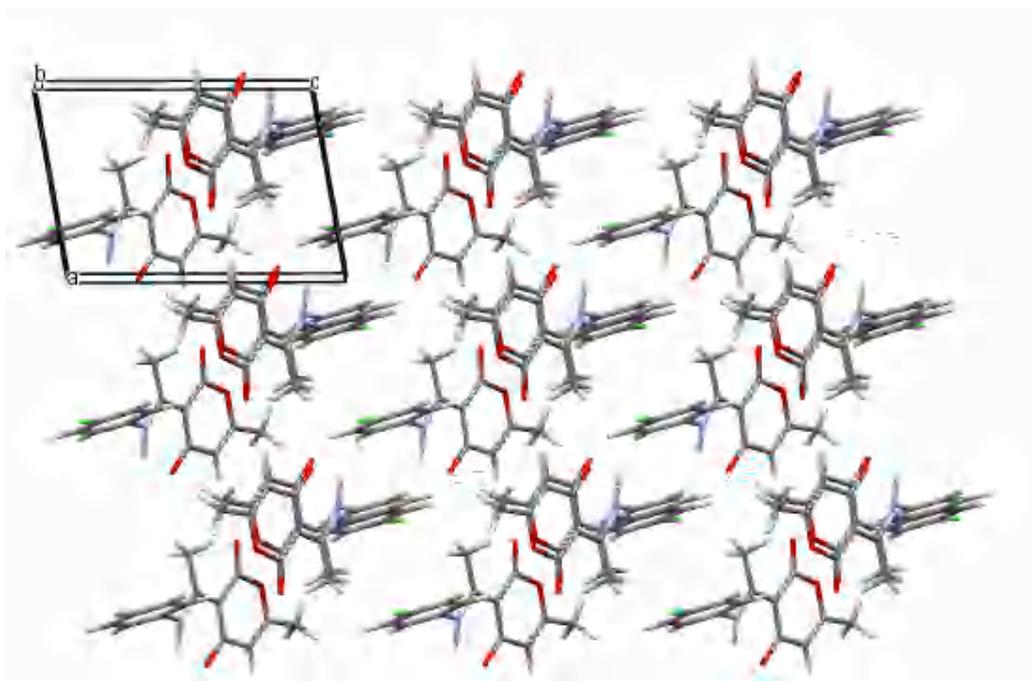


Figure III.8 : Projection sur le plan (ac) montrant l'empilement des molécules de L2.

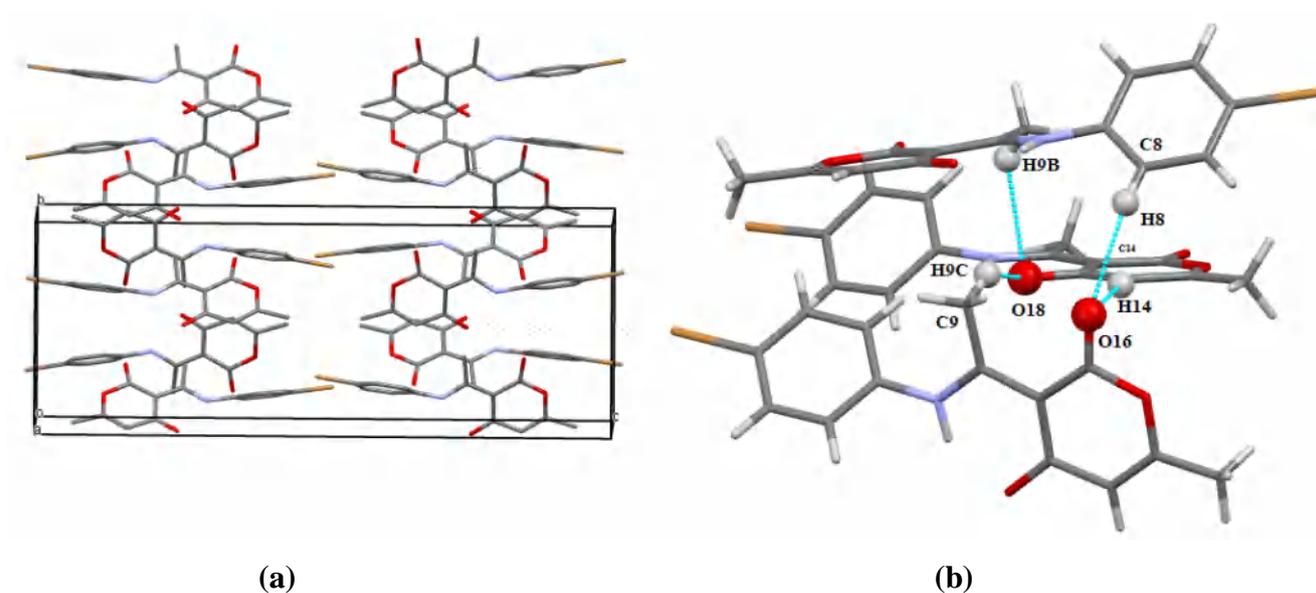


Figure III.9 : Projection sur le plan (ac) montrant l'empilement des molécules de (a) et liaisons hydrogènes de L3.

V. Conclusion

La synthèse des trois composés a été effectuée selon des travaux antérieurs avec de bons rendements.

Les spectres infrarouges sont en accord avec la détermination structurale. Les bandes qui apparaissent aux alentours de 3400 cm^{-1} sont attribuées à la vibration $\text{O}^-\dots\text{H}-\text{N}^+$.

Une bande d'absorption à 1610 cm^{-1} qui est due à la vibration CO est inférieure à celle du groupe C=O (1712 cm^{-1} - 1708 cm^{-1}), indiquant la forme énolique. L'absorption de l'imine sont à 1570 cm^{-1} - 1555 cm^{-1} respectivement, sont également en bon accord avec la structure.

En prenant en considération les données de l'étude structurale :

- la distance C-O est plus courte qu'une liaison simple C-O, mais plus longue qu'une double liaison.
- les liaisons carbone-carbone connectés aux atomes : l'oxygène phénolique et l'azote de l'imine ont un caractère intermédiaire entre double et simple liaison. Cette description montre que la structure à une forme énolique ionique et non une forme cétonique non ionique.

Références

1. I. A. Kahwa, J.Selbin, T. C.-Y. Hsieh, & R. A. Laine, *Inorg. Chim. Acta.*, 118 (1986) 179–185.
2. M. L. P Santos, I. A. Bagatin, E. M. Pereira, & A. M. Da Costa Ferreira, *Chem. Soc. Dalton Trans J.*, (2001) 838–844.
3. S. Özkar, D. Ülkü, L. T. Yildirim, N. Biricik, B. Gümgüm, *J. Mol. Struc.*, 688 (2004) 207-211.
4. R. Hebbachi, & N.Benali-Cherif, *Acta Cryst.*, E61 (2005) m1188–m1190.
5. R. M.Izatt, K. Pawlak, J. S.Bradshaw, & R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2529–2586.
6. K.Kalcher, J. M.Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, K. Vytrás, C. Neuhold, & Z.Yang, *Electroanalysis.*, 7 (1995) 5–22.
7. I. Ahamad, R. Prasad, & M. A. Quraishi, *Corros. Sci* 52 (2010) 933–942. Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
8. B. Djerrari, E.M.Essassi, J. Fifani, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1991) 128-521.
9. M.El Abbassi, E.M Essasi, J.Fifani, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 1389-1392.
10. B. Djerrari, E.M Essassi, J.Fifani, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 102 9 (1993)565-573.
11. M.Fettouhi, A.Boukahar, B.ElOtmami, E.M. Essassi, *Acta Crystallogr.*, C 52, 1031.
12. A.Elkihel, M.Benchidmi, E.M Essassi, R.Danion-bougot, *Synth. Commun.*, 29 14, 2435.
13. E.M.Rakib, M.Benchidmi, E.M.Essassi, A.EL Bouadili, M.Visseaux, M. Dolors-Pujol, *Heterocycles.*, 53 571 (2000)2617.
3. S. Özkar, D. Ülkü, L. T. Yildirim, N. Biricik, B. Gümgüm, *J. Mol. Struc.*, 688 (2004) 207-211.
14. M. Gavranic, B. Kaitner, E. Mestrovic, *J. Chem. Crystallogr.*, 26 (1996) 23-28.
15. H.H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2900-2905.
16. S.F. Tan, K.P. Ang, H.L. Jatchandran, *Trans. Met. Chem.*, 9 (1984), 390-395
17. O. Carugo, C.B. Castellani and M. Rizzi., *Polyhedron.*, 9 (1990) 2061-2069.
18. A. Djedouani, S. Boufas, M. Allain, G. Bouet and M. Khan, *Acta Cryst.*, E71(2008) o1785.
19. G. Wojciechowski, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, W. Schilf, P. Przybylski, *J. Mol. Struc.*, 650 (2003) 191-199.
20. C.R. Giriya, N.S. Begum, *Acta Cryst.*, E60 (2004) o535-o536.
21. C.R. Giriya, N.S. Begum, M.A.Sridhar, N.K. Lokanath, J.S. Prasad, *Acta Cryst.*, E60(2004) o586-o588.

22. A. Salhin, A.R. Norfarhah, I.A. Rahman, *Acta Cryst.*, E65 (2009) o1221-o1222.
23. B. T. Gowda, S. Foro, H. Fuess, *Acta Cryst.*, E63(2007)o3392.
24. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.II.*, (1987) S1-S19.
25. H. Petek, Ç. Albayrak, E. Ağar, H. Kalkan, *Acta Cryst.*, E62 (2006) 3685-3687.
26. J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, *Angew. Chem. Int.*, 34 (1995) 1555-1573.
27. L. Huang, D.B. Chen, D. Qiu, B. Zhao, *Acta Cryst.*, E62 (2006) o5239-o5240.
28. E. Temel, Ç. Albayrak, O. Büyükgüngör, M. Odabaşoğlu, *Acta Cryst.*, E62 (2006) o4484-o4486.

Chapitre IV

Evaluation de l'activité anticorrosive

I. Introduction

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion. Il est établi que les composés organiques contenant l'azote ou l'azote et le soufre sont d'un intérêt particulier. A ce propos, les bases de Schiff sont très utilisées comme inhibiteurs de corrosion des aciers et du cuivre en particulier en milieu acide, car les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH₂, S et OH).¹⁻⁴

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Machu⁵ a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action à fait l'objet de plusieurs travaux.⁶⁻⁹

Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons « π » de la double liaison et les orbitales « d » du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement des dérivés de base de Schiff, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans différents milieux acides en faisant appel aux méthodes électrochimiques de polarisation et mesure d'impédance après avoir présenté et discuté les résultats trouvés en voltamétrie cyclique de ces molécules en milieu organique.

II. Etude du comportement électrochimique en milieu organique

L'étude du comportement électrochimique des composés (L1-L3), à une concentration de 10⁻³M, a été effectuée par voltampérométrie cyclique en milieu organique dans le diméthylformamide (DMF), en présence de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP 0,1M) sur une électrode de travail en platine (diamètre de 1 mm). Les potentiels

sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS). Le domaine de potentiel se situe entre -2000 et 2000 mV/ECS.

II.1. Voltamétrie cyclique (essai à blanc)

La figure (IV.1) présente un voltampérogramme cyclique d'électrode de platine dans le DMF en présence du sel de support (TBAP 0,1M) tracé à une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV/S.

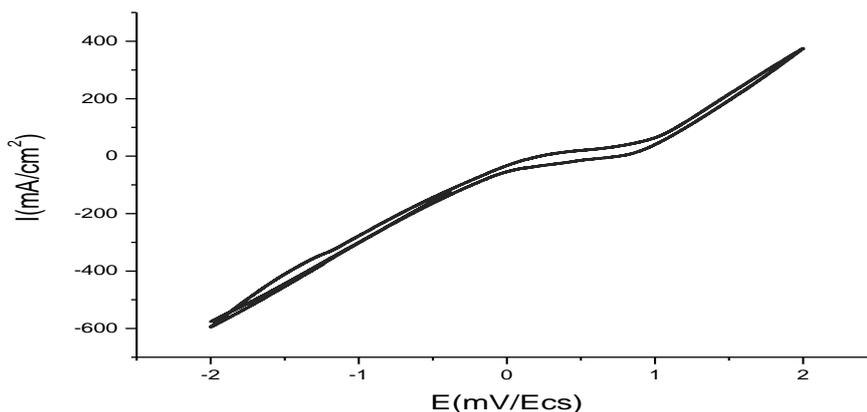


Figure IV.1 : Voltampérogramme cyclique du sel font (TBAP) 0,1M dans le DMF enregistré entre -2000 et 2000 mV à une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$.

A partir de la figure (IV.1), l'essai à blanc n'a donné aucune courbe de réaction d'oxydo réduction en absence des trois composés.

II.2. Voltamétrie cyclique du composé (L1)

Le voltampérogramme cyclique du composé (L1) enregistré entre -2600 et +2600 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s présente un pic anodique situé à 1200 mV/ECS et deux pics cathodiques situés à -495 et -1000 mV/ECS (figure IV.2).

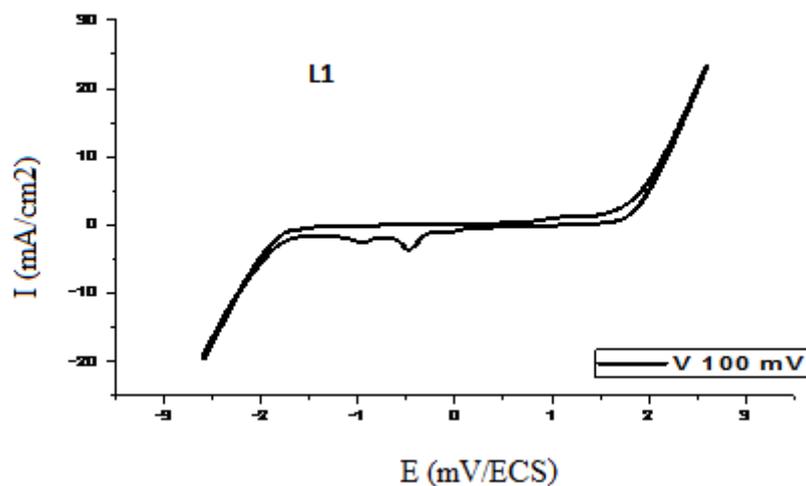


Figure IV. 2 : Voltampérogramme du composé L1 enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100$ mV/s, entre -2600et +2600 mV/ ECS .

II.3.Voltamétrie cyclique du composé (L2)

Le voltampérogramme cyclique de la molécule (L2) enregistré entre -2600 et +2600 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure IV.3) présente un pic anodique situé à 1250 mV/ECS, et deux pics cathodiques situés à -500 et -950 mV/ECS .

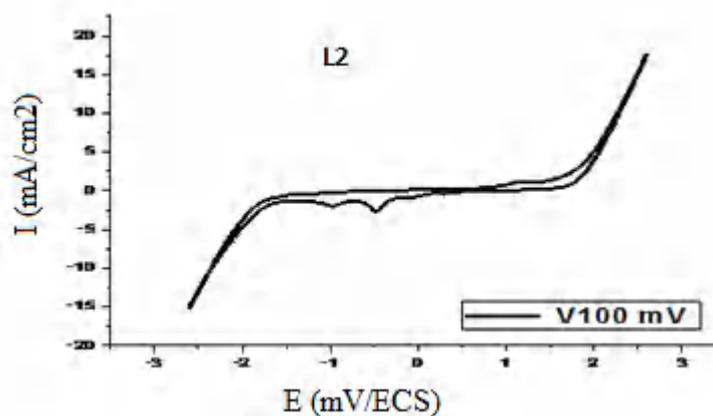


Figure IV.3 : Voltampérogramme de la molécule (L2) enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100$ mV/s, entre -2600et +2600 mV/ ECS .

Discussion :

Selon les voltampérogrammes des composés L1 et L2 présentés dans les figures (IV.2) et (IV.3), on remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons une vague anodique localisée à $E_{pa} = 1250 \text{ mV/ECS}$ pour L1 et 1250 mV/ECS pour L2. Cette vague est attribuée à l'oxydation du groupement $(-\text{OH})^{10}$. Quant aux deux pics observés au balayage de réduction, les potentiels : $E_{pc1} = -495 \text{ mV/ECS}$ pour L1 et -500 mV/ECS pour L2 sont probablement dus à la réduction des atomes F et Cl respectivement. Tandis que les deux autres pics cathodiques situés à -1000 mV/ECS pour L1 et -950 pour L2 sont attribués au groupement azométhine.

II.4. Voltamétrie cyclique du composé (L3)

Le voltampérogramme cyclique de (L3) enregistré entre -1600 et $+1600 \text{ mV/ECS}$ à une vitesse de balayage de 100 mV/s présente un pic anodique situé à -490 qui désigne peut être l'oxydation de l'atome Br et un épaulement à $+1110 \text{ mV/ECS}$ attribué à l'oxydation de la fonction $(-\text{OH})$, et un pic cathodique situé à -1100 mV/ECS dû à la réduction du groupement imine (figure. IV.4).

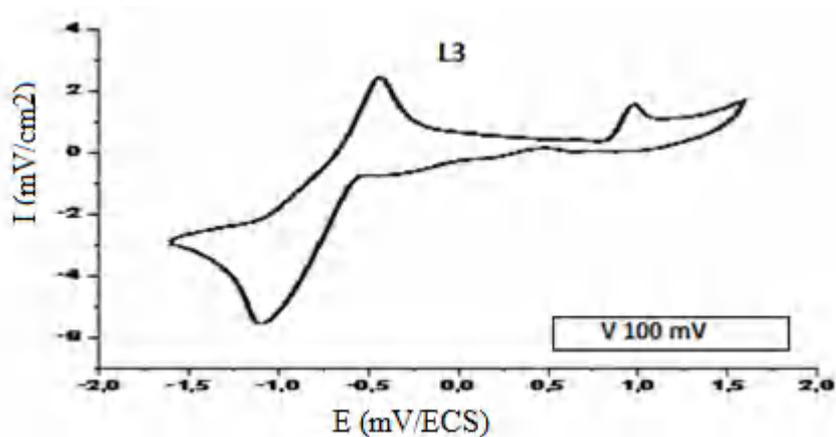


Figure IV .4 : Voltampérogramme de la molécule (L3) enregistré dans le DMF-TBAP 0.1M , $v=100 \text{ mV/s}$, entre -1600 et $+1600 \text{ mV/ECS}$.

II.5. Effet de la vitesse de balayage

Pour comprendre le processus mécanistique, nous avons étudié l'évolution des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage de 25 à 300 mV/s .

➤ Pour la molécule (L1) :

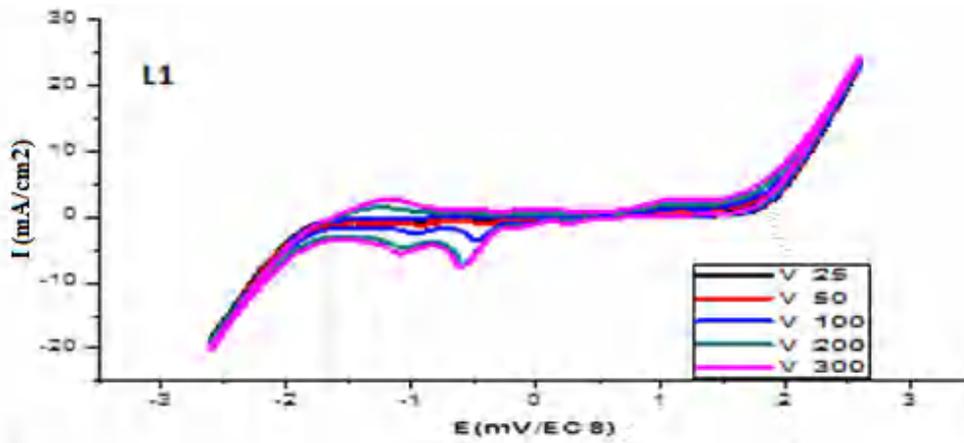


Figure IV.5 : Voltampérogramme du composé L1 à différentes vitesses de balayage, entre -2600et +2600 mV/ ECS.

➤ Pour le composé (L2) :

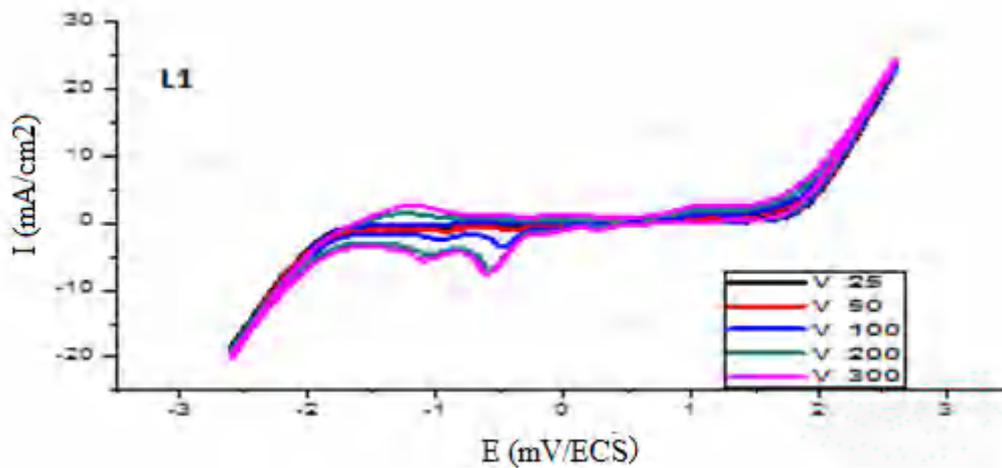


Figure IV .6 : Voltampérogramme du composé L2, à différentes vitesses de balayage, entre -2600et +2600 mV/ ECS.

➤ Pour la molécule (L3) :

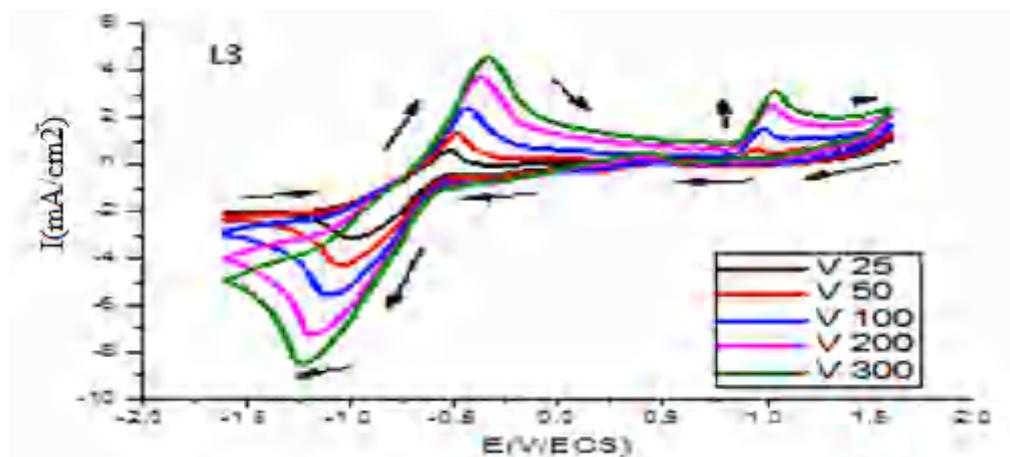


Figure IV. 7 : Voltampérogramme du composé L3, à différentes vitesses de balayage, entre -2600 et +2600 mV/ ECS.

La figure (IV-7) présente les voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de L3. Il est clair que la vitesse de balayage influence sur la cinétique à l'électrode, du fait que les pics de réduction sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenter la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs.

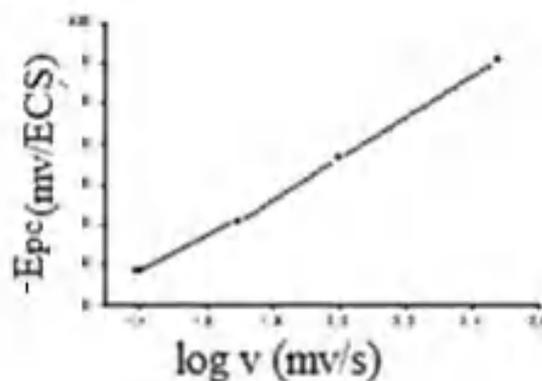
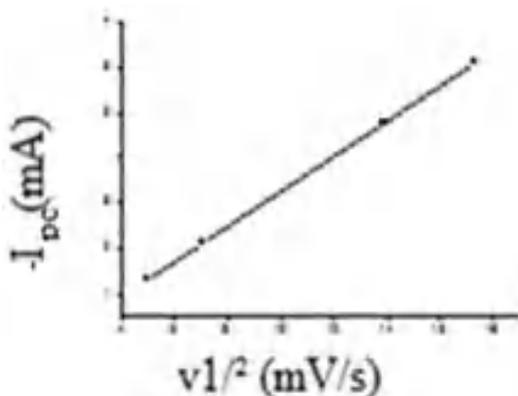
Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage pour le domaine allant -1600 +1600 mV / ECS du composé (L3) et pour le domaine allant -2600 +2600 mV / ECS des molécules de (L1) et (L2).

Tableau IV.1 : Evolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage des molécules (L1-L3).

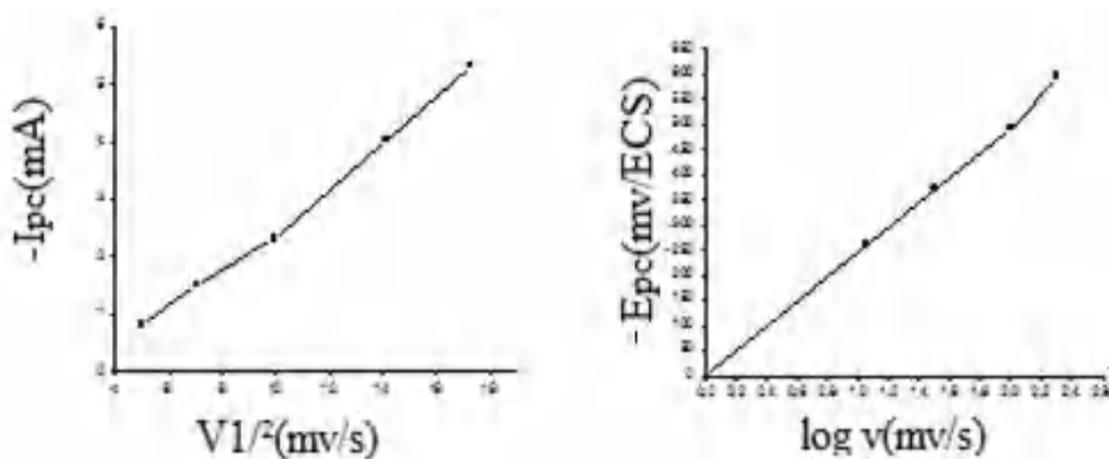
	V(m V/s)	300	200	100	50	25
	$V^{1/2} (m V/s)^{1/2}$	17,32	14,14	10	7,07	5
	Log (V)	2,47	2,301	2	1,698	1,397
(L3)	-E _{pc} (m V/ECS)	1222	1276	1107	1045	983
	-I _{pc} (mA)	6,44	5,13	3,82	2,40	1,44
(L1)	-E _{pc} (m V/ECS)	605	579	481	405	343
	-I _{pc} (mA)	6,16	5,20	2,83	1,90	1,30
(L2)	-E _{pc} (m V/ECS)	616	596	492	374	290
	-I _{pc} (mA)	5,32	4,02	2,30	1,50	1,20

Le tracé $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite, ce qui prouve que l'étape limitant est contrôlée uniquement par la diffusion. Le tracé $-E_{pc} = f(\log v)$ donne une droite de pente non nulle mettant ainsi en évidence la lenteur du système électrochimique redox (figure IV. 8).

a) (L1)



b) (L2)



c) (L3)

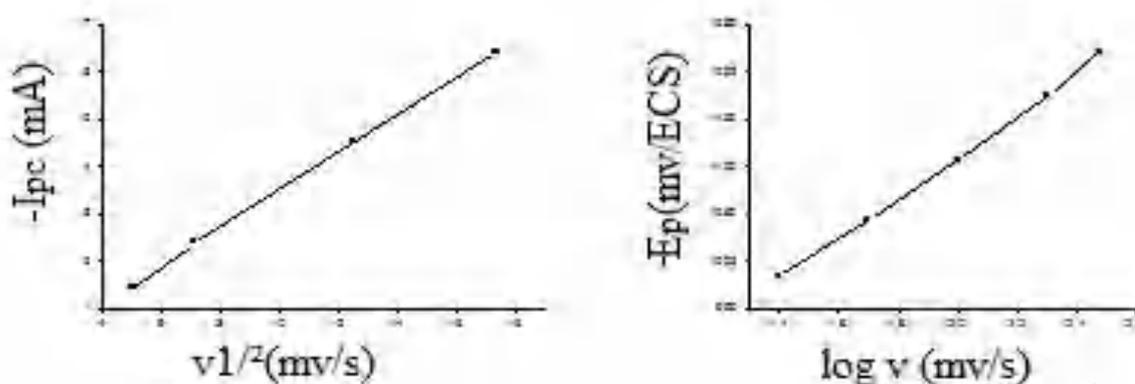


Figure IV .8 : Variation de l'intensité du pic cathodique ($-i_{pc}$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et du potentiel du pic cathodique ($-E_{pc}$) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) (a ,b,c) pour (L1-L3).

III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par les composés L1-L3

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide avec l'addition des composés organiques (L1-L3) à différentes concentrations est évalué en utilisant les deux techniques électrochimiques : l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes « intensité- potentiel » et les diagrammes d'impédance de type Nyquist.

III.1. courbes de polarisation

Le but de tracer les droites de Tafel est de retirer les paramètres électrochimiques, tel que le courant et le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation de l'acier après immersion de l'acier dans le milieu acide pendant (30 minutes).

Les courbes de polarisation en absence et en présence des composés (L1-L3), à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées dans les figures (IV.9-IV.11) Selon les résultats obtenus, l'addition de ces composés bases de Schiff se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

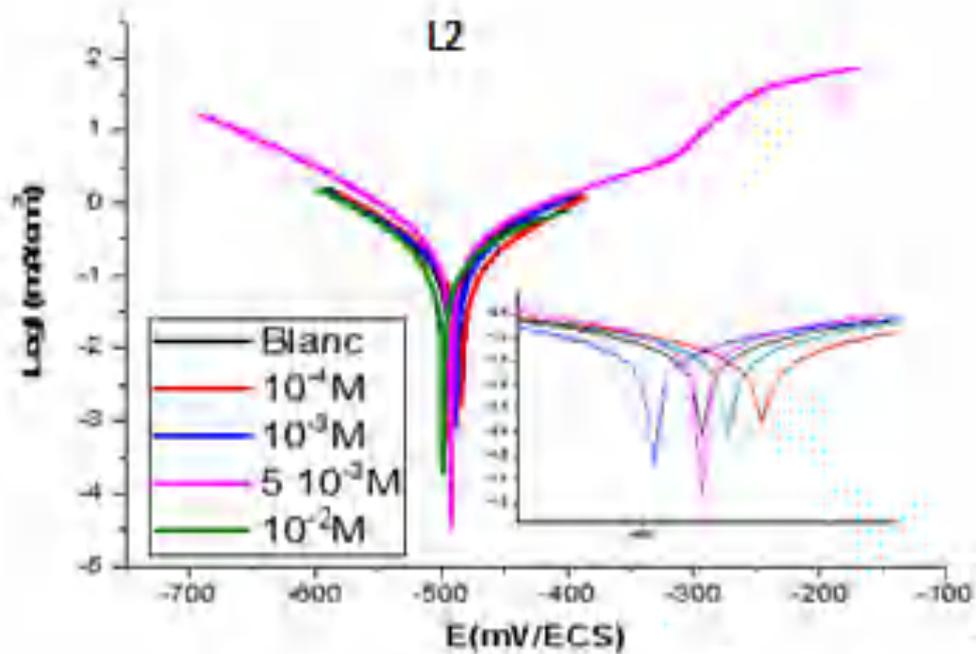


Figure IV.9 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L2.

A partir de cette figure, on remarque que pour les concentrations (10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M), le domaine est cathodique, et pour les concentrations (10^{-4} M, 10^{-2} M) le domaine est anodique.

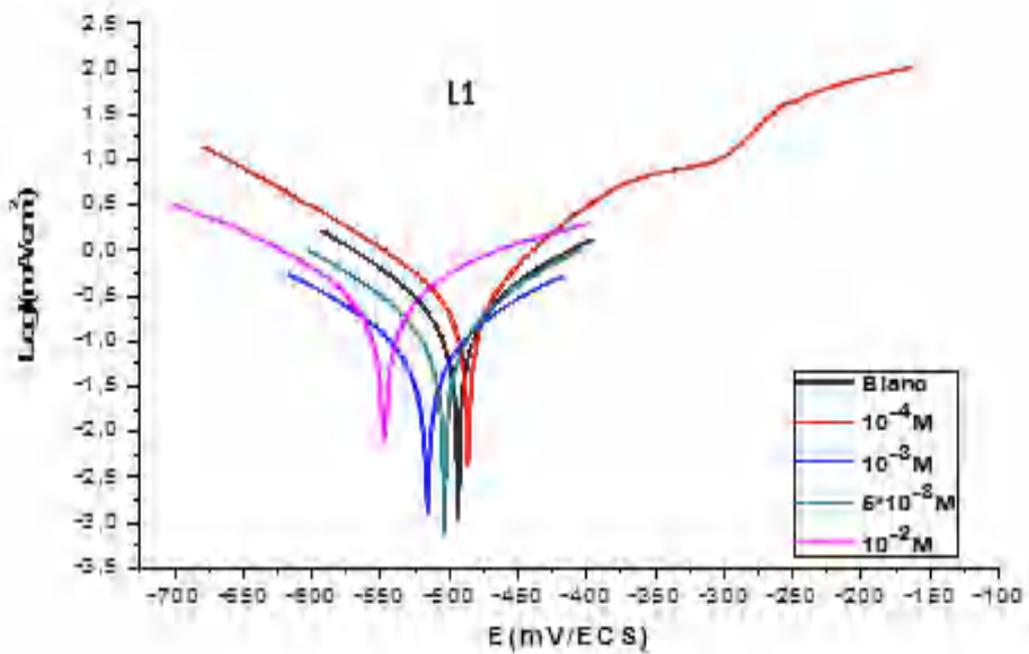


Figure IV.10: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L1.

On remarque dans cette figure (IV.10) que le domaine est cathodique.

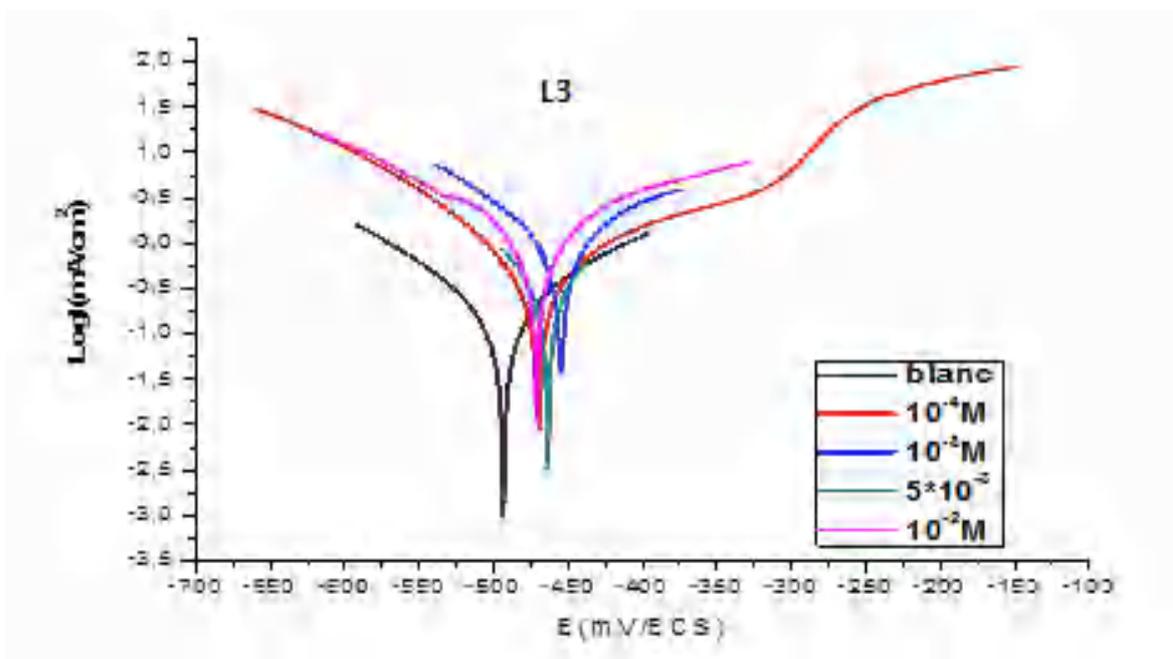
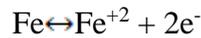


Figure IV.11: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L3.

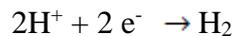
Dans la figure (IV.11), on remarque que le domaine est anodique.

Discussion

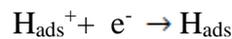
Une première analyse de ces courbes montre que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, l'ajout de l'inhibiteur en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :



et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton :

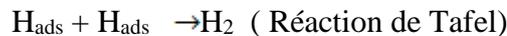


On admet généralement que cette dernière réaction nécessite deux étapes successives¹¹. la première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

Soit purement chimique :



Soit purement électrochimique :



Dans les trois figures, nous constatons que les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Les valeurs de densités de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (B_c et B_a), l'efficacité d'inhibition E_I (%) pour les différentes concentrations des trois composés en milieu HCl 1M sont reportés dans le tableau IV.2.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit¹² :

$$E_I(\%) = \left(\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100$$

Ou I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour les différentes concentrations de (L1-L3) pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C obtenus par les courbes de polarisations.

Inhibiteur	C(M)	-E _{corr} (mV/ECS)	-B _c (mV/dec)	B _a (mV/dec)	R _p (Ωxcm ²)	i _{corr} (mA/cm ²)	EI(%)
Blanc	–	491,9	110,1	118 ,4	115,75	1,980	–
L2	10 ⁻⁴	492	111,5	146,6	116,260	1,316	33,53
	10 ⁻³	498	10 3,7	152	119 ,28	0,382	80,70
	5.10 ⁻³	488,4	108,4	100,4	127,21	0 ,164	91,71
	10 ⁻²	483,8	89,5	95,4	146,30	0,120	93,93
L1	10 ⁻⁴	484,7	116,9	89,4	109,74	1,713	13,84
	10 ⁻³	514,4	114,3	110,8	169,5	0,703	64,49
	5×10 ⁻³	501,9	119	116	196,46	0,408	79 ,39
	10 ⁻²	545,8	138,4	156	202 ,78	0,181	90,85
L3	10 ⁻⁴	465,4	81,4	97,6	117,40	1,565	20,95
	10 ⁻³	453,2	83,2	99, 3	131,92	0,411	79,24
	5×10 ⁻³	468,4	103,4	152,2	145 ,03	0,250	87,37
	10 ⁻²	469,3	103,6	115,3	190,15	0 ,155	92,17

L'analyse du tableau IV.2 et des courbes de polarisation précédemment obtenues, a permis de constater que :

- Les densités du courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur accroisse avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice EI(%).
- L'addition des trois molécules modifie légèrement les valeurs de (E_{corr}) avec une différence de potentiel $\Delta E_{corr} < 85\text{mv}$ montrant ainsi que ces composés se comportent comme inhibiteurs mixtes.^{13,14}

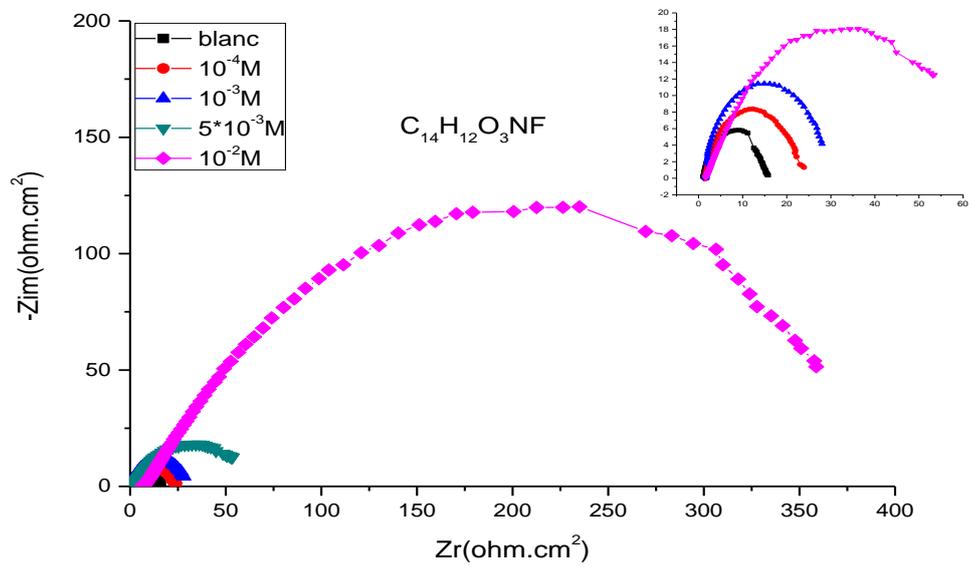
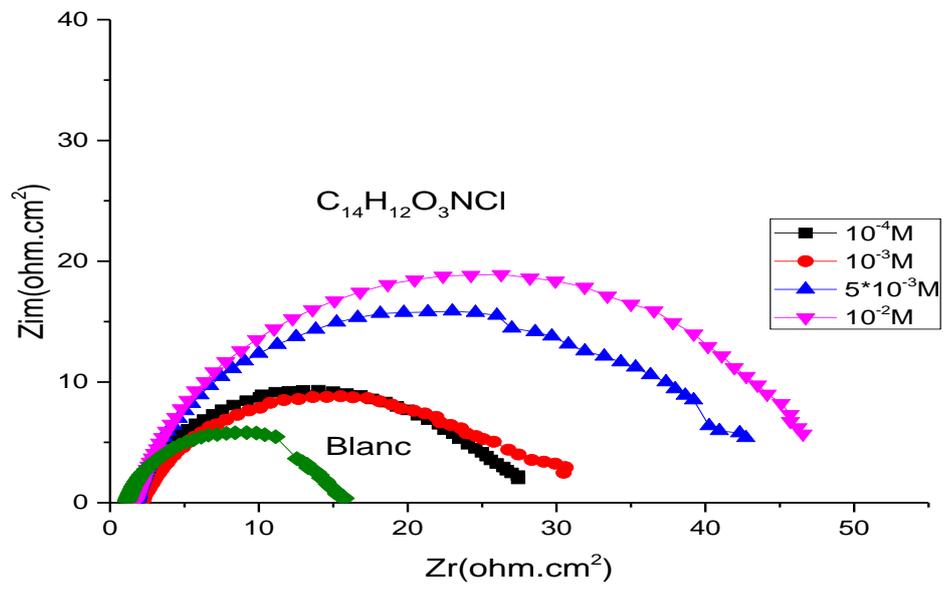
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale E_{corr} 93,93% et %90,85 et 92,17% à 10^{-2} M pour tous les composés.

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution chlorhydrique par les composés organiques L1-L3 peut être expliquée par leur adsorption. Cette adsorption à l'interface de la solution-métal est expliquée par l'attraction électrostatique entre molécules chargées et le métal chargé, l'interaction entre les paires électroniques des hétéroatomes (N, O) et le métal et l'interaction des électrons (π) avec le métal¹⁵. Il est évident que l'adsorption de ces composés synthétisés sur la surface du métal peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes et les électrons (π) des molécules et les orbitales (d) vacantes du fer¹⁶. Ces composés inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique. En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier X48 en diminuant le dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro-donneurs comme les hétéroatomes (N, S et O), les groupes alkyles (- CH₃), les motifs aromatiques (phényle) et hétérocycliques (inhibiteurs) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier.

III.2. Spectroscopie d'Impédance électrochimique

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) et pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier XC48 en milieu HCl 1M .

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de (L1-L3) après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert sont représentés dans la figure (IV.12).



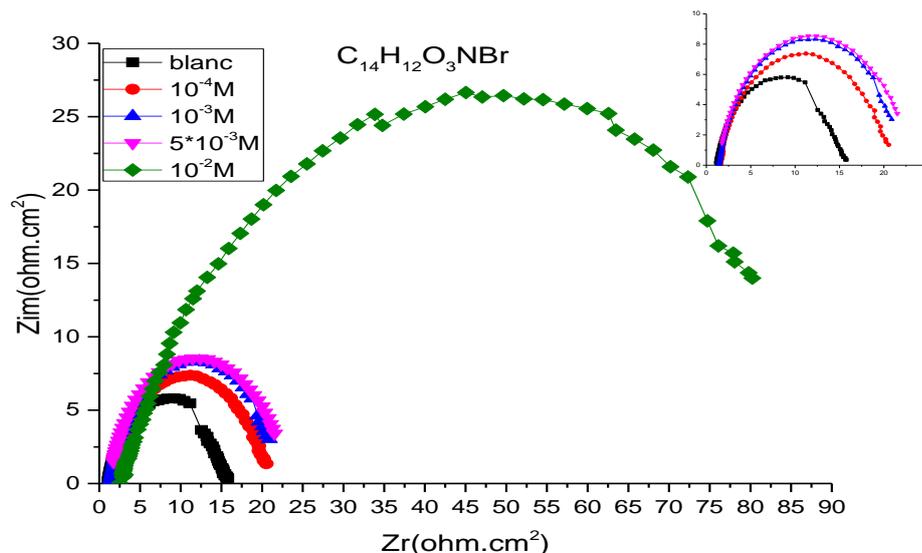


Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de (L1-L3).

Pour toutes les concentrations de L1-L3, un seul demi-cercle capacitif est présent dans tous les spectres correspondant à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode (figure IV.12)¹⁷. Ces spectres ont la même allure pour toutes les concentrations, indiquant qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de la corrosion. Les demi-cercles ne sont pas parfaits à cause de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode¹⁸. Cette hétérogénéité peut être due à la rugosité de la surface, des impuretés, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses et de la composition chimique de l'acier au carbone¹⁹⁻²³.

Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant ainsi que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteurs. A partir de ces diagrammes réalisés au potentiel d'abandon, il est facile d'accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité de la double couche (C_{dl}) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice des trois composés dans les conditions opératoires considérées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux

hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$E_I(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{cto}}{R_{ct}} \right) \times 100$$

Où R_{ct} et R_{cto} sont respectivement les valeurs des résistances de charge de l'acier après immersion avec et sans addition d'inhibiteurs. Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice $E_I(\%)$ pour différentes concentration de (L1-L3) pour la corrosion de l'acier en milieu HCL 1M sont obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique et sont réunies dans le tableau VI .3.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées aux demi cercles capacités ont été obtenues directement des diagrammes de Nyquist et la valeur de la capacité, quant à elle, est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f(-Z_{l_{max}})} \frac{1}{R_{ct}}$$

Tableau IV.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations des composés (L1-L3).

Inhibiteur	C (M)	$R_s(\Omega \times cm^2)$	$R_{ct}(\Omega \times cm^2)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	EI (%)
Blanc	_	1 ,113	14,23	1133 ,0	_
L2	10^{-4}	0,961	23 ,88	989,5	40,51
	10^{-3}	1,673	41,54	615,6	65 ,62
	5×10^{-3}	1,597	48,69	530,8	70,67
	10^{-2}	1,009	67,77	111,8	78,95
L1	10^{-4}	1 ,047	21,93	628,9	34,80
	10^{-3}	1,073	27 ,66	420,2	48,35
	5×10^{-3}	1,106	36,18	415,9	60,51
	10^{-2}	1,009	51 ,7	313.2	72,36
L3	10^{-4}	1 ,132	21,59	625.2	33,83
	10^{-3}	1 ,043	29,48	450.5	51,54
	5×10^{-3}	1 ,025	48,68	373,8	70,65
	10^{-2}	1,053	55,04	295,4	74,04

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (R_{ct}) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette dernière est associée à l'adsorption du L1- L3 sur la surface de l'acier. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui influe négativement sur la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz.²⁴

L'efficacité inhibitrice EI(%), augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 78,95% pour la concentration de $10^{-2}M$ dans le cas de L2.

Le comportement de l'interface métal / solution est modélisé par un schéma électrique compatible avec l'allure des courbes courant-tension. Le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure (IV.13)^{25,26}. Une capacité de la double couche (C_{dl}) en parallèle à la résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série à la résistance de la solution (R_s).

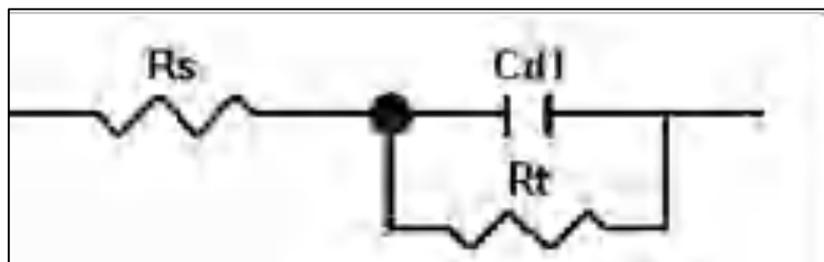


Figure IV.13 : Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.

IV. Conclusion

- Les trois composés (L1-L3) présentent une inhibition efficace à la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide même à faible concentration
- Les courbes de polarisation montrent que les trois composés sont des inhibiteurs mixtes.

Enfin, à l'issue des résultats obtenus, par impédancemétrie et par courbe de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les deux méthodes sont en bon accord.

Références

1. S. Granese, B. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India.,(1987)2733.
2. I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 198-204.
3. E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 36-44.
4. E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.*, 53 (2008) 6024-6032.
5. W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., (1971)107.
6. I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M.Bouachrine, *J. Mater. Envir. Sci.*, 1 (2010) 1-8.
7. A. Zarrouk, A. Dafali, B. Hammouti, H. Zarrok, S. Boukhris, M. Zertoubi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 46-55.
8. M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. Elkadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Phys. Chem. News.*, 37 (2007) 63-69.
9. I. Ahamad, R. Prasad, A. Quraishi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3033–3041.
10. P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1953) 1190
11. A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux & Techniques.*, 76 (1988) 36.
12. M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 75 (2013)123–133.
13. F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 929–940.
14. M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K.Elkacemi, *Prog. Org. Coat.*, 43 (2001) 267–273.
15. D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steiner, *Corros. Sci.*, 28 (1988) 33
16. S. Muralidharan, M. A. Quraishi, S. Iyer, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 1739.
17. R. Solmaz, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3321.
18. I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald. The Electrical Analogs of Physical and Chemical Processes in Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, Eds. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, JohnWiley& Sons, New Jersey., (2005).

19. Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow., (1991).
20. F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2310.
21. P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta.*, 42 (1997) 605.
22. A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, *Langmuir.*, 12 (1996) 1083.
23. Z. Stoynov, *Electrochim. Acta.*, 35(1990) 1493.
24. A. Musa, R. Jalgham, A. Mohamad, *Corros. Sci.*, 56 (2012) 176.
25. F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2781.
26. F. Mansfeld, *Corrosion sci.*, 36 (1981) 301.

Chapitre V
Etude catalytique

I. Introduction

La polyphénol oxydase (PPO) est une métalloenzyme à cuivre largement distribuée dans la nature et détectée dans la plupart des fruits et légumes.¹⁻⁵ En présence de l'oxygène moléculaire, cette enzyme présente deux activités différentes. Elle est tout d'abord capable d'hydroxyler les monophénols en *o*-diphénols, activité dite crésolase ou monophénolase. Ces *o*-diphénols, sont à leur tour oxydés pour donner des *o*-quinones, activité dite catécholase ou *o*-diphénolase. Ces derniers se polymérisent pour former des pigments brun, rouge ou noir regroupé sous le terme générique de mélanine⁶⁻⁸ qui protège les organismes vivants par absorption de la lumière UV⁹⁻¹¹.

II. Définition du catéchol et de la quinone

Le catéchol est une substance organique qui se trouve dans différentes parties des plantes telle que les feuilles, les fruits, les fleurs et les tubercules¹².

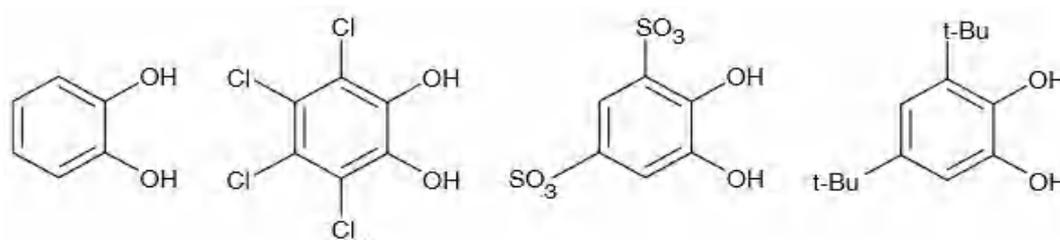


Figure V.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés.

La quinone est un composé organique cyclique de formule générale $C_6H_4O_2$. Elle contient au moins deux groupes carbonyle ($>C=O$) soit adjacents en 'ortho' ou séparés en position 'para' dans un cycle insaturé à six chaînons.^{13,14}

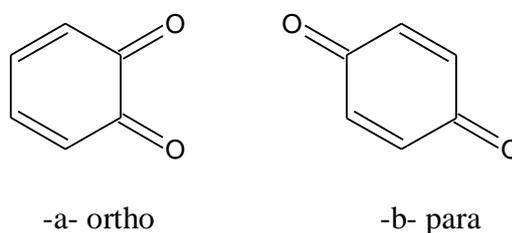


Figure V.2: Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.

On les trouve généralement dans les bactéries, dans certains champignons, et dans diverses formes de plantes.^{15,16}

III. Intérêt de cette étude

Des approches biomimétiques sont couramment décrites dans la littérature¹⁷⁻²¹ afin d'obtenir des informations sur le rôle des catéchols oxydase ou 'catécholase' et du transfert électronique entre les centres métalliques et le substrat. Ces approches consistent, dans un premier temps, à synthétiser des complexes de cuivre avec des composés comportant des groupements similaires à ceux des molécules naturelles. Celle-ci s'évalue généralement en référence à la capacité de ces complexes à catalyser la réaction d'oxydation du catéchol en O-quinone.

Le processus d'activité de catéchols est utilisé par des usines pour la défense contre le dommage provoqué par des microbes pathogènes ou des insectes.

La recherche de complexes modèles capables d'imiter cette fonction implique principalement des complexes des métaux de transition tel que (cuivre, manganèse.....).²²

III.1. Importance du catecholoxydase

Les métalloprotéines contenant le cuivre jouent un rôle très important dans le transport, l'activation²³⁻²⁴ et le métabolisme du dioxygène dans les organismes vivants.²⁵

L'enzyme de catécholoxydase joue un rôle important dans la résistance aux bactéries, aux mycètes. La compréhension des aspects structuraux et fonctionnels de l'oxydase de catéchol a été obtenue en modelant des études de plusieurs complexes de cuivre mononucléaires et dinucléaire qui sont connus pour montrer l'activité significative de la catécholase.²⁶

L'objectif de notre travail est de synthétiser de nouveaux composés dérivés de DHA, et d'étudier leurs propriétés complexantes avec le cuivre (II) en utilisant les complexes formés in situ comme des catalyseurs pour l'oxydation du catéchol en o-quinone.

III.2. Principe du cathecolase

Le cathecolase est l'oxydation du cathecol en o-quinone. cette transformation chimique est catalysée par une enzyme active appelée la catécholoxydase abrégée (COx)²⁷. C'est le processus de l'activité de cathecolase qui consiste à réduire quatre électrons de dioxygènes moléculaires en molécule d'eau²⁸ (figure V.3).

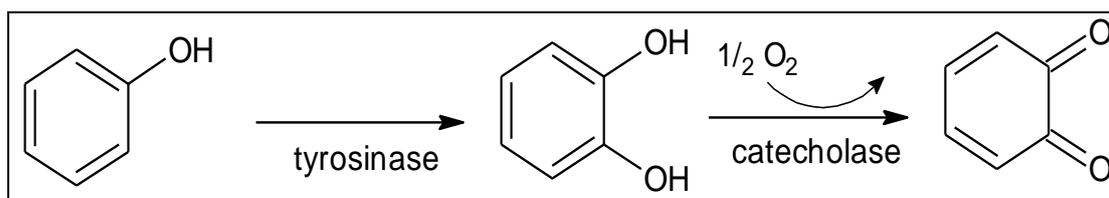


Figure V.3 : Réaction de transformation du phénol en o-quinone.

Ces enzymes peuvent se lier au dioxygène de façon réversible aux conditions ambiantes. Les différentes étapes de la transformation du phénol vers la quinone sont illustrées par la figure (V.4).

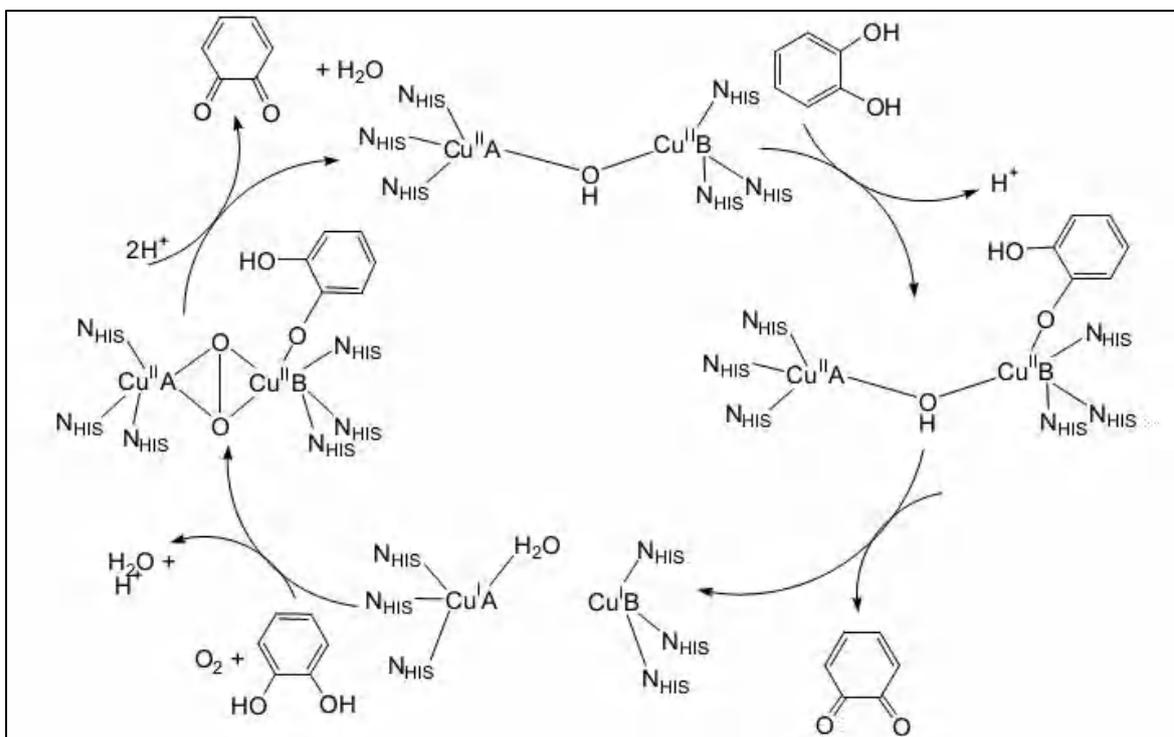


Figure V.4 : Mécanisme réactionnel enzymatique proposé du catéchol oxydase

III.3. Le rôle du métal et le dioxygène (oxygène moléculaire)

D'une manière générale, les complexes de cuivre peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation.²⁹⁻³³

Le cuivre, ainsi que d'autres éléments de la première série de transition tel que le fer, le cobalte et le zinc, participent à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes qui impliquent la coordination d'un ion métallique comme site actif et dans lequel le métal joue alors le rôle de catalyseur.³⁴

Ils ont constaté que dans certains cas les complexes mononucléaires pourraient être de meilleurs catalyseurs que les complexes dinucléaire.³⁵ Cela est dû à leurs réactions rapides et efficaces ainsi que leur fonctionnement dans des conditions modérées avec une spécificité élevée, la regio-sélectivité³⁶⁻³⁸,...

On a choisis de nouveaux ligands qui peuvent contribuer avec le cuivre mimant ainsi des puzzles de bio-organization, nous avons donc testé une série de trois bases de Schiff (L₁-L₃).

IV. Etude de l'activité catalytique

IV.1. Définitions :

L'activité catalytique est définie comme étant l'efficacité d'un catalyseur dans le rendement d'une réaction donnée. Cette activité peut être interpréter essentiellement par la vitesse de formation du produit formé.

La vitesse d'une réaction chimique (catalysée ou non) est donnée par l'expression mathématique suivante :

$$V = \frac{dA}{dt}$$

dA : la variation de la concentration du produit formé.

dt : unité de temps.

IV.2. Suivi de la cinétique d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence des complexes préparés in situ

Dans cette étude, nous allons tester le pouvoir catalytique des complexes du cuivre préparés in situ d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence de l'oxygène de l'air (figure V.4).

IV.2.1. Appareillage utilisé

La technique d'étude la plus utilisée est la spectrophotométrie UV-visible qui nous permet de suivre la formation de la quinone en fonction du temps. En effet, la bande d'absorption caractéristique de la quinone se situe à 390 nm .

IV.2.2. Protocol expérimental

Toutes les manipulations ont été réalisées à température ambiante, dans le méthanol, solvant qui garantit la solubilité de toutes les espèces y introduites. Les complexes sont préparés in situ, en mélangeant successivement 0,3 ml d'une solution ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) de sel de cuivre $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , CH_3COO^- et SO_4^{2-}), avec 0,15 ml d'une solution ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) du composé, ensuite on ajoute 2 ml d'une solution d'une même concentration du catéchol.

IV.3. Oxydation du catéchol seul dans le méthanol :

La figure (V.4) montre une absorbance très faible en fonction du temps et la vitesse de l'oxydation du catéchol seul calculée est infiniment faible, elle est de l'ordre de $3,8194 \cdot 10^{-10}$ mol/l. s.

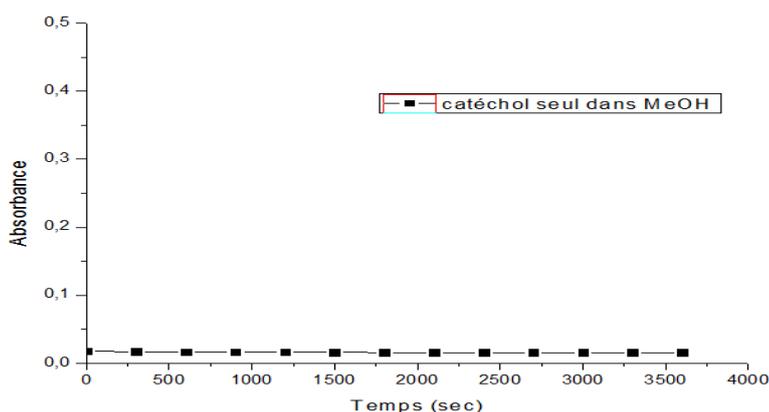


Figure V.5 : Oxydation du catéchol seul dans le méthanol.

IV.4. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L₁

La figure (V.5) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour cinq sels avec L₁. On constate une absorbance élevée avec l'acétate de cuivre. Les valeurs des vitesses d'oxydation du cathécol pour les différents complexes sont regroupées dans le tableau (V.1).

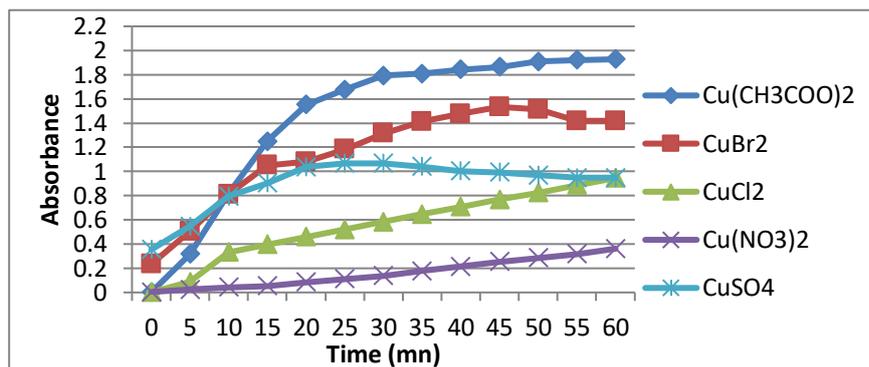


Figure V.6 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L1.

IV.5. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L₂

La figure suivante montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

On remarque que l'absorbance en présence du complexe préparé in situ en utilisant l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ est la plus importante en comparaisant avec les autres sels qui montrent des valeurs très faibles.

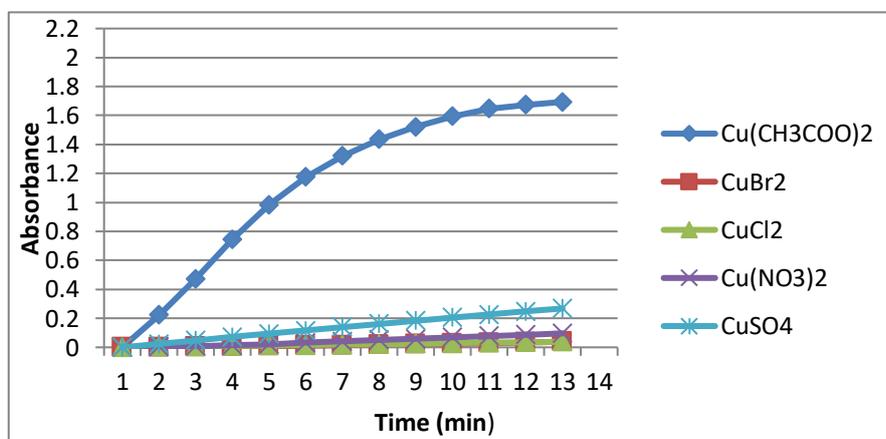


Figure V.7 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L₂.

IV.6. Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L₃

La figure(V.7) montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps. Les complexes formés par l'acétate et le bromure de cuivre présentent des valeurs plus remarquables que celles des anions Cl^- , NO_3^- , et SO_4^{2-} qui restent très faibles. Les valeurs

obtenues des vitesses d'oxydation du catéchol de ce composé sont résumées dans le tableau (V.1).

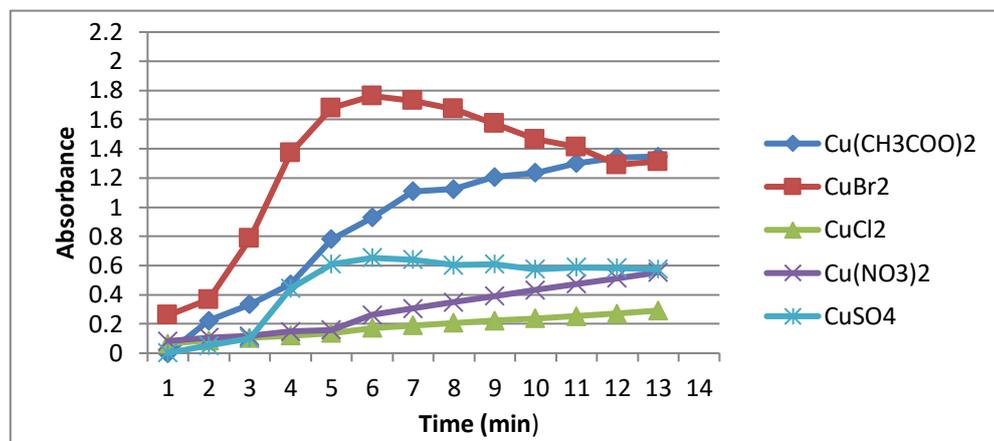


Figure V.8 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L3.

Tableau V.I : Valeurs des absorbances des complexes de cuivre Cu(II) et du catéchol après 60 minutes.

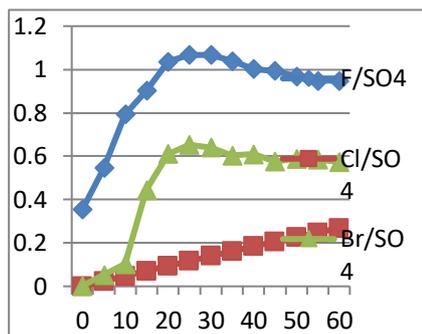
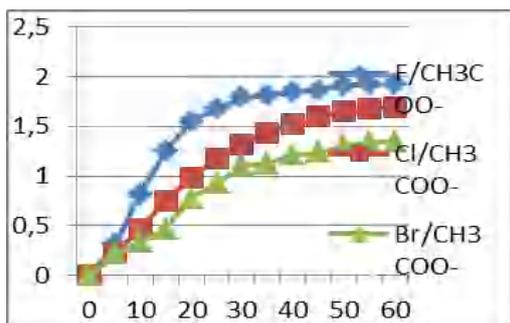
Ligand/sel métallique	Cu(CH ₃ COO) ₂	CuBr ₂	CuCl ₂	Cu(NO ₃) ₂	CuSO ₄
L ₃	1.348	1.312	0.292	0.554	0.574
L ₂	1.6937	0.0386	0.0387	0.0961	0.2678
L ₁	1.928	1.418	0.945	0.3619	0.948

IV.7. Étude de l'effet de la nature du l'anion sur l'oxydation du catéchol :

Dans cette partie on a fait une comparaison entre les ligands par rapport au même sel métallique.

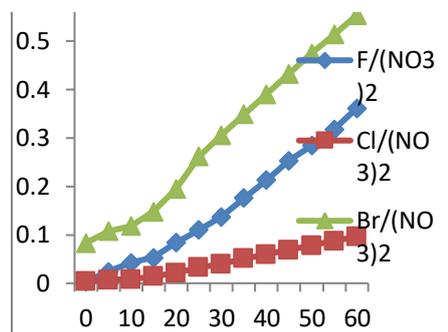
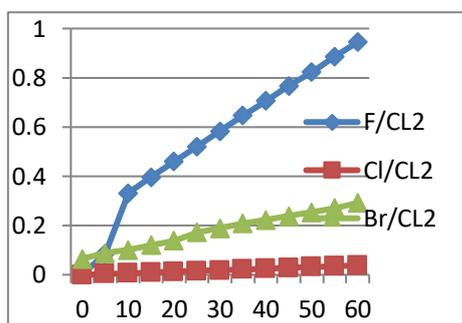
D'après la figure (V.8), les trois composés (L1-L3) donnent le meilleur résultat avec l'acétate de cuivre, et d'après le tableau (V.1) nous notons une valeur maximale de l'absorbance de 2 (L.mol⁻¹.cm⁻¹) avec le composé L₁.

Le tableau (V.2) résume les vitesses de l'oxydation calculées pour les trois composés. Les résultats obtenus pour L₁ montrent une vitesse d'oxydation plus élevée pour l'anion CH₃COO⁻ par rapport aux autres ligands L₂, L₃. Par contre, les valeurs de l'absorbance pour les anions NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ sont très faibles.



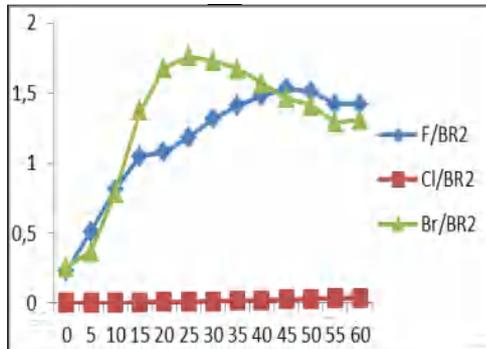
(a) Oxydation du catechol en présence de CH_3COO^-

(b) Oxydation du catechol en présence de SO_4^{2-}



(c) Oxydation du catechol en présence de Cl^-

(d) Oxydation du catechol en présence de NO_3^-



(e) Oxydation du catechol en présence de Br^-

Figure V.9 : Oxydation du catéchol en présence des ligands pour chaque ion.

Tableau V.2: Vitesses d'oxydation du catéchol en présence des différents ligands et leurs complexes

Ligand/sel métallique	Cu(CH ₃ COO) ₂	CuBr ₂	CuCl ₂	Cu(NO ₃) ₂	CuSO ₄
L ₃	14.04	10.97	2.36	4.91	5.96
L ₂	17.63	0.4	0.4	1.00	2.79
L ₁	20.06	12.34	9.83	3.73	6.18

IV.8. Etude de l'effet de la concentration sur l'activité catalytique

Pour suivre l'évolution de l'oxydation du catéchol en *o* – quinone, nous avons effectué trois essais avec le composé L₁/Cu(CH₃COO)₂ (meilleur catalyseur) à différentes concentrations dans le rapport : 1/1 ; 2/1 et 1/2 .

Tableau V.3: Valeurs des vitesses du cathecolase avec le rapport L₁/Cu(CH₃COO)₂

Equivalent L ₁ /Cu(CH ₃ COO) ₂	V (μmol.L ⁻¹ /min)
1/1	15.27
1/2	20.06
2/1	12.38

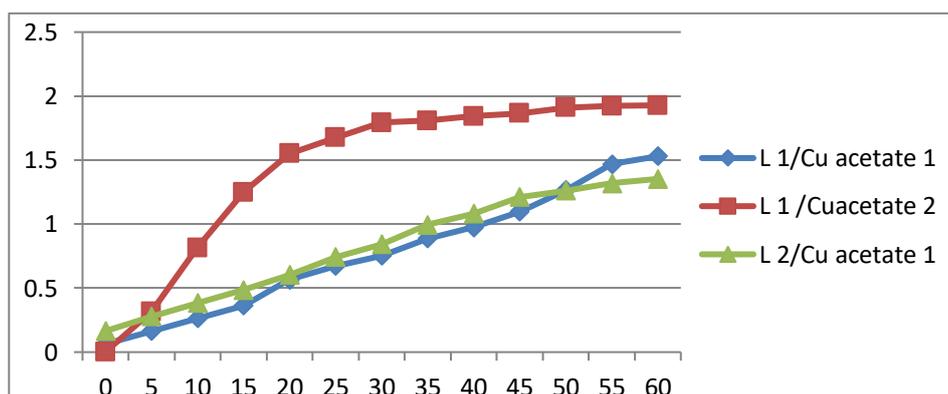


Figure V.10: Effet de la concentration, sur l'activité catalytique pour L₁.

V. Discussions et conclusion

Le tableau(V.2) et les figures (V.5- V.7), montrent que les trois composés catalysent l'oxydation du catéchol en o-quinone et la vitesse d'oxydation varie de $0.4\mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{min}$ pour les deux complexes formés de L_2 et (CuBr_2 , CuCl_2) ; (les plus faibles catalyseurs), à $20.064\mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{min}$ pour le complexe formé de L_1 et le Cu acétate(le meilleur catalyseur).

Dans le cas de l'ion acétate, il apparaît clairement d'après la figure (V.8(a)) que les trois composés présentent des valeurs de vitesse d'oxydation les plus élevées, Ceci peut être expliqué par la liaison entre le Cu et le CH_3COO^- qui n'est pas résistante, le substrat peut donc être facilement remplacé, ce qui a pour effet d'influencer positivement sur l'oxydation. A l'inverse, dans le cas des ions NO_3^- , SO_4^- , Cl^- , Br^- , la flexibilité du substrat sur le métal sera difficile, réduisant ainsi la catalyse du complexe correspondant.

L'ordre de réactivité pour l'oxydation du cathécol par les complexes $\text{Cu}(\text{X}_2)$ comme le montrent les figures (2 - 4) est $L_1 > L_3 > L_2$ sauf dans le cas de l'anion NO_3^- où nous avons noté une valeur de plus haute fréquence avec L_3 .

L'étude cinétique des complexes CuL_2 a confirmé que ceux-ci, sont les moins actifs sauf avec l'anion acétate, la vitesse d'oxydation dans ce cas est meilleure que le CuL_3 . Ceci est probablement dû à la différence d'électronegativité entre les substituants en position para (électrodonneur / électroattracteur) dans les ligands.

Dans le cas des sulfates et bromures figure (V.8 (b,e)), nous notons une diminution de l'absorbance après 40 minutes de la réaction pour les trois composés et le complexe commence à se précipiter.

L'étude catalytique en fonction de la concentration a démontré que l'efficacité catalytique des complexes s'améliore avec l'augmentation de la quantité du sel métallique par rapport au ligand. La vitesse d'oxydation a atteint la valeur maximale avec le rapport (1/2) (L /sel métallique).

En conclusion, La réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone devient plus efficace en présence des complexes de cuivre (II), obtenus avec les trois ligands (L_1 - L_3).

L'activité catalytique est influencée par trois paramètres :

- La nature des ligands
- La nature des anions qui se lient avec le métal
- La concentration du substrat

Références

1. G. Bertrand, Sur une nouvelle oxydase, ou ferment soluble oxidant, d'origine végétale. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris., 122 (1896)1215–1217.
2. M.V. Martinez, J.R. Whitaker, *J. Food Sci. Technol.*, 6 (1995) 195–200.
3. AM. Mayer, E. Harel, *Phytochemistry.*, 18 (1979) 193-215.
4. L. Vámos-Vigyázó, *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 15 (1981) 49-127.
5. G.M. Casañola-Martín, MTH.Khan, Y.Marrero-Ponce, A. Ather, MN. Sultankhodzhaev, F. Torrens, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 16 (2006) 324-330.
6. P. Varoquaux, Contribution à l'étude des propriétés de l'o-diphénoloxydase du champignon de Paris (*Agaricus bisporus*) Thèse, Univ. de Dijon., (1978) 134
7. O. Arslan, and S. Doğan, *J. Sci. Food Agric.*, 85 (2005) 1499-1504.
8. Y. Kolcuoğlu, A. Colak, E. Sesli, M. Yildirim, N. Saglam, *Food Chem.*, 101 (2006) 778-785.
9. S. Schindler, *Eur.J. Inorg. Chem.*, 2000 (2000) 2311.
10. A. Zerrouki, R. Touzani, S. Elkadiri, *Arab. J. Chem.*, 4 (2011) 459.
11. N. Boussalah, R. Touzani, I. Bouabdallah, S. El kadiri, S. GHALEM, *Int. J. Acad. Res.*, 2 (2009) 137.
12. V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-alcalde, M. Corbella, G. Hundal, *Inorganica Chim. Acta.*, 63 (2010) 97–106.
13. G. Cottier, F.Bazire, *Sigma Aldrich Chimie.*, USA (1996)
14. A. M.Mayer, E. Harel, *Phytochem.*, 18 (1979) 193-215
15. M. K. Panda, M. M. Shaikh, R. J. Butcher, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta.*, 372 (2011) 145–151.
16. A.M. Orville, J.D. Lipscomb, *Met Ions Biol.Syst.*, 28 (1992) 243.
17. K.D. Karlin, Y. Gultneh, T. Nicholson, et J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3727.
18. M.R. Malachowski, et M.G.Davidson, *Inorg. Chim. Acta.*, 162 (1989) 199.
19. M.R. Malachowski, M.G. Davidson, et J.N. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta.*, 157 (1989) 91.
20. J. Reim, et B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 3793.
21. J. Reim, R. Werner, W. Haase, et B. Krebs, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 289.
22. N. Tounsi, Synthèse et étude des propriétés complexantes de ligands dérivés des acides lactique et tartrique : Application à la réaction d'oxydation du catéchol, thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne., (2006).

23. A. Djedouani, F. Abridach, M. Khoutoul, A. Mohamadou, A. Bendaas, R. Touzani, *orientjchem.org.*, 31.1 (2015) 97.
24. I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, 6(2007)21.
25. M. El kodadi, F. Malek, R. Touzani, A. Ramdani, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 966.
26. M.K. Panda, M.M. Shaikh, R.J. Butcher, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta.*, 372 (2011) 145-151
27. A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Büldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *JBIC.*, 4 (1999) 56-63
28. H. Nina et al., *JBIC.*, 18.8 (2013) 917-929.
29. P. Chaudhuri, K. Wiegardt, T. Weyhermüller, T. Paine, S. Mukherjee, et C. Mukherjee, *Biol. Chem.*, 386 (2005) 1023.
30. P. Gamez, P.G. Aubele, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.*, 30 (2001) 376.
31. P. Gamez, I.W.C.E. Arends, J. Reedijk, R.A. Sheldon, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)*, (2003) 2414.
32. I.E. Marko, A. Gautier, R. Dumenier, K. Doda, F. Philippart, S.M. Brown, C.J. Urch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 1588.
33. M.F. Semmelhack, C.R. Schmid, D.A. Cortes, et C.S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3374.
34. J.D. Lipscomb, A.M. Orville, *Met. Ions. Biol. Syst.*, 28 (1992) 243-298.
35. C. Rolando et al, *JCCHEMS.*, 48.2 (2003) 85-88.
36. N. Boussalah, R. Touzani, I. Bouabdallah, S. El Kadiri, S. Ghalem, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 306 (2009) 113-117.
37. S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000.11 (2000) 2311-2326.
38. A. Biswas, L.K. Das, MGB. Drew, G. Aromí, P. Gamez, A. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 51.15 (2012) 7993-8001.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous nous sommes attachés dans ce travail à synthétiser trois nouveaux composés base de Schiff dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA) :

- 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L1**),
- 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L2**),
- 6-methyl-2-oxo-3-[1-(pbromoriminio) ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L3**).

Ces composés ont été caractérisés et identifiés au moyen des méthodes physicochimiques habituelles à savoir : l'UV-vis, l'IR, la RMN¹H ainsi que leur étude structurale par diffraction des RX.

Les trois composés adoptent la forme zwitterionique à l'état solide avec un groupe énolate anionique et un groupe iminium cationique. L'atome d'hydrogène lié au groupe iminium participe à une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome énolate.

Dans le but de rechercher des voies d'application pour les ligands, nous avons réalisé dans un premier temps une étude électrochimique par voltamétrie cyclique et nous avons déterminé par la suite l'efficacité inhibitrice que présentent ces molécules sur la tenue à la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M par les méthodes électrochimiques classiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Cette étude a prouvé que les bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de ce type d'acier en milieu chlorhydrique, même à faibles concentrations. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que (L2) est le meilleur inhibiteur avec une efficacité inhibitrice de l'ordre de 93,93% pour une concentration optimale égale à 10^{-2} M et elle évolue dans le sens suivant : L2 > L3 > L1. Cette évolution est due probablement à la nature du substituant dans chaque composé.

Les résultats obtenus des pouvoirs inhibiteurs par les deux techniques électrochimiques : les droites de Tafel et impédancmétrie sont en bon accord.

Les courbes de polarisation montrent que les trois inhibiteurs sont des inhibiteurs mixtes. Ils ralentissent les deux densités de courant anodique et cathodique en s'adsorbant sur la surface de l'acier immergé dans le milieu agressif.

Les diagrammes de Nyquist de l'impédance électrochimiques pour les trois inhibiteurs montrent que la résistance de transfert de charge croît avec l'augmentation de la concentration au moment où la capacité de la double couche diminue. Ceci est assigné à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier qui provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des complexes mononucléaires de cuivre qui, d'une manière générale, présentent un intérêt dans la catalyse. Dans ce contexte, nous avons évalué les potentialités de la nouvelle série de composés synthétisés dans la réaction d'oxydation d'un catéchol en o-quinone en présence de l'oxygène de l'air. On nous avons préparé des complexes in situ en faisant régir les trois ligands avec différents sels du cuivre(II). L'activité catalytique de ces complexes a été examinée par spectrophotométrie UV-visible en suivant la formation de la quinone en fonction du temps dans des conditions expérimentales identiques.

Les résultats obtenus ont révélé que ces complexes agissent comme des catalyseurs à température ambiante. Nous avons trouvé que le composé L1 avec l'acétate de cuivre est le meilleur catalyseur. On constate que l'activité catalytique est influencée par quelques facteurs :

- La nature du groupement porté par le noyau benzénique.
- La nature du contre-ion, s'il est fortement lié au métal comme dans le cas des ions Br^- , NO_3^- et Cl^- , la fixation du substrat sur ce métal sera difficile, ce qui diminue les pouvoirs catalytiques du complexe correspond. Dans le cas contraire les liaisons formées entre le métal et son contre-ion sont moins solides, (cas de l'anion CH_3COO^-), donc le substrat peut le substituer aisément, ce qui influe positivement sur la vitesse de la réaction.

Comme perspectives, on peut proposer ce qui suit :

- La Poursuivre des mesures électrochimiques par d'autres techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorbat formé par microscopie électronique de transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage MEB.
- Généraliser l'étude électrochimique de l'inhibition des trois composés sur d'autres métaux, exposés aux différents milieux agressifs.

Conclusion générale

- Enfin, nous pensons qu'il serait possible, à partir des résultats antérieurs et de ceux de nos structures, de chercher entre la structure des composés et leurs activités.

Résumé

Trois nouvelles bases de Schiff dérivées de l'acide déhydroacétique et l'aniline substituée ont été synthétisées. Leurs structures ont été déterminées principalement par cristallographie et par spectroscopie infrarouge.

L'étude électrochimique de ces composés a été réalisée par voltampérométrie cyclique.

L'évaluation du pouvoir protecteur de cette série de composés organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide a été effectuée par les méthodes électrochimiques : stationnaire et transitoire.

Une autre application de ces composés est destinée vers leur utilisation dans la catalyse de la réaction de l'oxydation du catéchol en *O*-quinone en présence de l'oxygène de l'air.

Mots-clés : Acid déhydroacétique, Base de Schiff, Etude cristalline, anticorrosif et catalytique.

Abstract

Three new Schiff bases derived from DHA and substituted aniline have been synthesized. Their structures were principally determined by crystallography and IR spectroscopy.

The electrochemical study of these compounds was realized by cyclic Voltammetry.

The evaluation of the protective power of this series of organic compounds towards the corrosion of carbon steel X48 in acid medium has been done by electrochemical methods: stationary and transitory.

Another application of these compounds is destined to their use in the catalysis of an oxidation reaction of catechol in *O*-quinone in presence of air oxygen.

Key words: Dehydroacetic acid, Schiff base, Crystalline study, anticorrosive, catalytic.

ملخص

تم اصطناع ثلاث مركبات جديدة من نوع قواعد شيف المشتقة من حمض الهيدرواستيك و الانيلين المستبدلة . حددت بنياتها باستخدام خاصة التقنية البلورية ومطيافية تحت الحمراء. الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات تمت بواسطة الفولتامetri الدورية. تمت كذلك دراسة قدرة هذه المركبات العضوية على حماية الفولاذ الكربوني في وسط حمضي بطريقتين كهروكيميائيتين : الثابتة والمتغيرة. الاستعمال الاخر لهذه المركبات كان موجهها نحو تحفيز تفاعل اكسدة الكاثيكل الى الاورثوكينون في وجود الاكسجين الهواء. **الكلمات المفتاحية :** حمض الهيدرواستيك, قاعدة شيف, الدراسة البلورية, مضاد للتاكل, تحفيزية.

Annexes

Annexe 1

Tableau 1: Coordonnées atomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NF.

Atome	X	Y	Z	U
F1	0.2550(5)	0.47239(8)	0.07924(16)	0.0222(5)
O1	-0.6647(6)	0.06598(9)	0.05065(18)	0.0173(5)
O2	-0.5093(7)	0.11347(10)	-0.08499(17)	0.0211(5)
O3	-0.4865(7)	0.19713(9)	0.25289(17)	0.0186(5)
N1	-0.2396(7)	0.25428(10)	0.10806(19)	0.0130(5)
C1	-0.1027(8)	0.30947(12)	0.0926(2)	0.0127(6)
C2	0.0968(8)	0.33280(12)	0.1779(2)	0.0128(6)
C3	-0.6715(8)	0.10437(12)	0.2209(2)	0.0131(6)
C4	-0.4465(8)	0.16163(12)	0.0794(2)	0.0125(6)
C5	-0.0623(8)	0.39707(12)	-0.0011(2)	0.0150(6)
C6	-0.5316(8)	0.11488(12)	0.0084(2)	0.0142(6)
C7	-0.5314(8)	0.15756(12)	0.1879(2)	0.0131(6)
C8	-0.2881(7)	0.21127(12)	0.0419(2)	0.0114(5)
C9	0.1353(8)	0.41849(12)	0.0837(2)	0.0151(6)
C10	-0.1644(8)	0.21579(13)	-0.0660(2)	0.0147(6)
C11	-0.1852(8)	0.34166(12)	0.0027(2)	0.0133(6)
C12	0.2157(8)	0.38786(13)	0.1743(2)	0.0162(6)
C13	-0.7330(8)	0.06139(13)	0.1535(2)	0.0162(6)
C14	-0.8744(9)	0.00497(14)	0.1764(3)	0.0239(7).
H1	0.343(12)	0.4037(18)	0.232(3)	0.024(11)
H2	0.168(11)	0.3106(16)	0.234(3)	0.015(9)
H3	-0.116(11)	0.4159(17)	-0.059(3)	0.016(9)
H4	-0.342(11)	0.3277(17)	-0.058(3)	0.020(10)
H5	-0.079(13)	0.178(2)	-0.089(4)	0.031(12)
H6	-0.356(11)	0.2267(16)	-0.117(3)	0.014(9)
H7	0.024(11)	0.2473(17)	-0.071(3)	0.017(9)
H8	-0.722(10)	0.0994(15)	0.290(3)	0.011(8)
H9	-0.716(12)	-0.0250(19)	0.164(4)	0.029(11)
H10	-0.930(9)	0.0037(15)	0.246(3)	0.006(8)
H11	-1.089(13)	-0.002(2)	0.135(4)	0.034(12)

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du composé C₁₄H₁₄O₃NF.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F1	0.0285(11)	0.0117(8)	0.0261(10)	0.0011(7)	0.0001(8)	-0.0039(7)
O1	0.0210(11)	0.0108(9)	0.0200(11)	-0.0039(8)	0.0007(9)	-0.0015(8)
O2	0.0319(13)	0.0194(11)	0.0113(10)	-0.0051(8)	-0.0028(9)	-0.0010(10)
O3	0.0279(12)	0.0147(10)	0.0131(10)	-0.0024(8)	0.0002(9)	-0.0027(9)
N1	0.0152(12)	0.0104(11)	0.0133(11)	0.0013(9)	0.0004(9)	0.0012(9)
C1	0.0138(13)	0.0109(12)	0.0138(13)	-0.0009(10)	0.0032(10)	0.0022(10)
C2	0.0149(13)	0.0138(12)	0.0097(12)	0.0026(10)	0.0000(10)	0.0040(10)
C3	0.0141(13)	0.0141(12)	0.0112(13)	0.0008(10)	0.0017(10)	-0.0043(11)
C4	0.0150(13)	0.0109(12)	0.0113(12)	-0.0007(10)	-0.0015(10)	0.0041(10)
C5	0.0184(14)	0.0135(13)	0.0134(13)	0.0031(10)	0.0035(11)	0.0055(11)
C6	0.0147(13)	0.0126(13)	0.0148(13)	-0.0019(10)	-0.0027(10)	0.0070(10)
C7	0.0142(13)	0.0138(12)	0.0110(13)	0.0019(10)	-0.0013(10)	0.0002(10)
C8	0.0129(13)	0.0120(12)	0.0089(12)	0.0002(9)	-	0.0038(10)
C9	0.0170(14)	0.0106(13)	0.0183(14)	0.0012(10)	0.0024(10)	0.0019(10)
C10	0.0153(14)	0.0179(13)	0.0107(13)	0.0015(10)	0.0060(11)	0.0049(11)
C11	0.0134(13)	0.0147(13)	0.0117(13)	0.0007(10)	0.0010(10)	0.0041(10)
C12	0.0132(13)	0.0162(13)	0.0188(14)	-0.0031(11)	-0.0007(10)	0.0009(11)
C13	0.0101(13)	0.0171(14)	0.0213(15)	0.0011(11)	-0.0015(11)	0.0028(11)
C14	0.0186(16)	0.0182(15)	0.035(2)	0.0008(13)	-0.0002(11) 0.0007(14)	-0.0015(12)

Tableau 3: Distances (Å) interatomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NF.

Atom 1-Atom 2	Distance
F1-C9	1.358(3)
O1-C13	1.367(4)
O1-C6	1.392(4)
O2-C6	1.206(4)
O3-C7	1.255(4)
N1-C8	1.327(4)
N1 -C1	1.427(4)
C1-C11	1.395(4)
C1-C2	1.402(4)
C2-C12	1.382(4)
C2-H2	0.91(4)
C3 -C13	1.341(4)
C3-C7	1.445(4)
C3-H8	0.93(4)
C4-C8	1.425(4)
C4-C6	1.452(4)
C4-C7	1.455(4)
C5-C9	1.376(4)
C5-C11	1.395(4)
C5-H3	0.88(4)
C8-C10	1.501(4)
C9-C12	1.382(4)
C10- H5	1.01(5)
C10-H6	0.98(4)
C10-H7	1.05(4)
C11-H4	1.01(4)
C12-H1	0.94(4)
C13-C14	1.479(4)
C14-H9	0.96(5)
C14-H10	0.93(4)
C14-H11	0.97(5)

Tableau 4: Angles (°) des liaisons du composé C₁₄H₁₄O₃NF.

Atom1-Atom2-Atom3	Angle
C13-O1-C6	123.1(2)
C8-N1-C1	130.3(3)
C11-C1-C2	120.4(3)
C11-C1-N1	123.2(3)
C2-C1-N1	116.1(3)
C12-C2-C1	120.6(3)
C12-C2-H2	119(2)
C1-C2-H2	120(2)
C13-C3-C7	121.4(3)
C13-C3-H8	118(2)
C7-C3-H8	120(2)
C8-C4-C6	119.8(3)
C8-C4-C7	120.8(2)
C6-C4-C7	119.3(3)
C9-C5-C11	119.2(3)
C9-C5-H3	124(3)
C11-C5-H3	117(3)
O2-C6-O1	114.8(3)
O2-C6-C4	127.7(3)
O1-C6-C4	117.4(3)
O3-C7-C3	119.3(3)
O3-C7-C4	123.6(3)
C3-C7-C4	117.1(3)
N1-C8-C4	117.3(3)
N1-C8-C10	119.5(3)
C4-C8-C10	123.1(3)
F1-C9-C5	118.9(3)
F1-C9-C12	118.0(3)
C5-C9-C12	123.1(3)
C8-C10-H5	110(3)
C8-C10-H6	110(2)
H5-C10-H6	107(3)
C8-C10-H7	112(2)
H5-C10-H7	111(4)
H6-C10-H7	106(3)
C1-C11-C5	118.9(3)
C1-C11-H4	123(2)
C5-C11-H4	118(2)
C2-C12-C9	117.8(3)
C2-C12-H1	120(3)
C9-C12-H1	122(3)
C3-C13-O1	121.4(3)
C3-C13-C14	127.2(3)
O1-C13-C14	111.4(3)
C13-C14-H9	112(3)
C13-C14-H10	110(2)
H9-C14-H10	110(3)
C13-C14-H11	112(3)
H9-C14-H11	108(4)
H10-C14-H11	105(4)

Annexe 2

Tableau 1: Coordonnées atomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NCl.

Atome	X	Y	Z	U
Cl01		0.71225(16)		0.0713(6)
O002	0.26717(18)	-0.2899(4)	1.03852(15)	0.0602(10)
O003	0.3699(4)	0.0021(4)	0.5106(3)	0.0674(11)
O004	-0.0290(4)	-0.2151(4)	0.7552(4)	0.0777(12)
N005	0.5987(5)	0.1236(5)	0.5697(4)	0.0513(10)
C006	0.2139(5)	0.2589(5)	0.8188(4)	0.0467(12)
C007	0.2417(6)	-0.0886(5)	0.8756(5)	0.0451(11)
C008	0.2910(6)	0.5355(6)	0.6726(5)	0.0508(12)
C009	0.2630(6)	0.3745(6)	0.9759(5)	0.0573(13)
H009	0.3046(7)	0.3595	0.7894(5)	0.069
C010	0.3382	0.4192(6)	0.6982	0.0552(13)
H010	0.2035(6)	0.4339	1.0634(5)	0.066
C011	0.1722	-0.1872(6)	1.1547	0.0588(14)
H011	0.0561(7)	-0.1869	0.5921(5)	0.071
C012	-0.0671	0.5129(6)	0.5929	0.0556(13)
H012	0.3163(7)	0.5901	0.8420(5)	0.067
C013	0.3605	0.0178(6)	0.7860	0.0495(12)
C014	0.3483(6)	0.0161(6)	0.7458(5)	0.0616(14)
H01A	0.5446(6)	0.0979	0.7501(5)	0.092
H01B	0.5489	0.0338	0.8056	0.092
H01C	0.6077	-0.0845	0.6615	0.092
C015	0.6037	-	0.7860	0.0525(12)
C016	0.1014(6)	0.0858(6)	0.6788(5)	0.0550(13)
C017	0.4317(7)	-0.1938(6)	0.5870(5)	0.0564(13)
C018	0.1883(7)	-0.2812(6)	0.5110(5)	0.0534(13)
H018	0.1919(6)	0.2793(6)	1.0105(5)	0.064
C019	0.1507	0.2009	1.0666	0.0788(17)
H01D	0.1622(8)	-0.3850(7)	0.4122(6)	0.118
H01E	0.2807	-0.4406	0.3678	0.118
H01F	0.0948	-0.3221	0.3477	0.118
H2	0.0942	-0.4596	0.4571	0.118
	0.0738	0.1053	0.8457	0.050

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du composé C₁₄H₁₄O₃NCl.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl01	0.0658(9)	0.0600(10)	0.0912(12)	-0.0241(8)	-0.0172(7)	-0.0101(6)
O002	0.058(2)	0.053(2)	0.067(2)	-0.0176(18)	-0.0021(16)	-0.0085(16)
O003	0.0417(19)	0.071(3)	0.087(3)	-0.032(2)	-0.0002(17)	-0.0050(16)
O04	0.038(2)	0.079(3)	0.111(3)	-0.036(2)	0.0033(18)	-0.0045(17)
N005	0.040(2)	0.051(2)	0.063(3)	-0.012(2)	-0.0067(18)	-0.0077(17)
C006	0.040(3)	0.045(3)	0.055(3)	-0.006(2)	-0.010(2)	-0.006(2)
C007	0.039(3)	0.038(3)	0.054(3)	-0.006(2)	-0.004(2)	-0.0043(19)
C008	0.044(3)	0.047(3)	0.064(4)	-0.007(3)	-0.018(2)	-0.006(2)
C009	0.057(3)	0.060(3)	0.051(3)	-0.006(3)	-0.004(2)	-0.009(2)
C010	0.048(3)	0.066(4)	0.053(3)	-0.012(3)	-0.009(2)	-0.010(2)
C011	0.051(3)	0.058(3)	0.066(4)	-0.009(3)	-0.006(2)	-0.012(2)
C012	0.060(3)	0.049(3)	0.055(3)	-0.002(3)	-0.003(2)	-0.015(2)
C013	0.041(3)	0.046(3)	0.059(3)	0.002(2)	-0.010(2)	-0.005(2)
C014	0.041(3)	0.061(3)	0.083(4)	-0.012(3)	-0.015(2)	-0.005(2)
C015	0.044(3)	0.050(3)	0.062(3)	-0.006(3)	-0.005(2)	-0.011(2)
C016	0.046(3)	0.049(3)	0.068(4)	-0.009(3)	-0.005(2)	-0.008(2)
C017	0.055(3)	0.056(3)	0.061(4)	-0.005(3)	-0.009(2)	-0.019(2)
C018	0.047(3)	0.051(3)	0.062(4)	0.003(3)	-0.014(2)	-0.011(2)
C019	0.093(4)	0.076(4)	0.072(4)	-0.024(3)	-0.010(3)	-0.024(3)

Tableau 3: Distances (Å) interatomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NCl.

Atom 1-Atom 2	Distance
Cl01-C008	1.731(5)
O002-C017	1.356(6)
O002-C016	1.404(5)
O003-C015	1.274(5)
O003-H5	1.544(3)
O004-C016	1.212(5)
N005-C013	1.352(6)
N005-C006	1.436(5)
C006-C018	1.374(7)
C006-C009	1.395(7)
C007-C015	1.417(6)
C007-C013	1.431(6)
C007-C016	1.436(7)
C008-C012	1.369(7)
C008-C010	1.396(7)
C009-C012	1.393(6)
C010-C018	1.406(6)
C011-C017	1.332(7)
C011-C015	1.443(6)
C013-C014	1.489(6)
C017-C019	1.484(7)

Tableau 4: Angles (°) des liaisons du composé C₁₄H₁₄O₃NCl.

Atom1-Atom2-Atom3	Angle
C017-O002-C016	123.0(4)
C015-O003-H5	147.4(4)
C013-N005-C006	124.9(4)
C018-C006-C009	121.2(5)
C018-C006-N005	120.3(4)
C009-C006-N005	118.3(4)
C015-C007-C013	121.4(4)
C015-C007-C016	120.8(4)
C013-C007-C016	117.7(4)
C012-C008-C010	121.3(5)
C012-C008-Cl01	119.7(4)
C010-C008-Cl01	119.0(4)
C012-C009-C006	118.9(5)
C008-C010-C018	118.5(5)
C017-C011-C015	120.9(5)
C008-C012-C009	120.2(5)
N005-C013-C007	117.2(4)
N005-C013-C014	118.3(4)
C007-C013-C014	124.5(4)
O003-C015-C007	123.5(4)
O003-C015-C011	119.0(4)
C007-C015-C011	117.4(4)
O004-C016-O002	113.3(4)
O004-C016-C007	130.4(5)
O002-C016-C007	116.3(4)
C011-C017-O002	121.5(5)
C011-C017-C019	126.8(5)
O002-C017-C019	111.7(5)
C006-C018-C010	119.8(5)

Annexe 3

Tableau 1: Coordonnées atomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NBr.

Atome	X	Y	Z	U
Br1	0.53292(2)	0.19476(2)	0.513987(8)	0.03188(9)
C1	0.4895(2)	0.1660(2)	0.44563(8)	0.0227(4)
C2	0.3523(2)	0.1558(2)	0.43164(8)	0.0253(5)
H2	0.2815	0.1595	0.4561	0.03
C3	0.3194(2)	0.1401(2)	0.38188(8)	0.0234(5)
H3	0.2255	0.1331	0.372	0.028
C4	0.4232(2)	0.13460(19)	0.34613(8)	0.0184(4)
C5	0.5604(2)	0.1406(2)	0.36073(8)	0.0229(5)
H5	0.6314	0.1332	0.3364	0.028
C6	0.5942(2)	0.1576(2)	0.41072(8)	0.0241(5)
H6	0.688	0.1633	0.4208	0.029
N7	0.38301(17)	0.11416(16)	0.29579(6)	0.0194(4)
H7	0.322	0.0501	0.2911	0.023
C8	0.42337(19)	0.17687(18)	0.25484(8)	0.0169(4)
C9	0.52014(19)	0.29253(19)	0.25919(9)	0.0206(4)
H9A	0.5218	0.3241	0.2938	0.031
H9B	0.4891	0.3652	0.2373	0.031
H9C	0.613	0.2642	0.2493	0.031
C10	0.37007(18)	0.12902(19)	0.20820(8)	0.0167(4)
C11	0.4091(2)	0.1931(2)	0.16229(8)	0.0203(4)
O12	0.35782(15)	0.13978(15)	0.11781(5)	0.0257(3)
C13	0.2716(2)	0.0314(2)	0.11705(8)	0.0254(5)
C14	0.2313(2)	-0.0297(2)	0.15858(8)	0.0226(5)
H14	0.1715	-0.1049	0.1563	0.027
C15	0.27642(18)	0.01554(19)	0.20697(8)	0.0178(4)
O16	0.48455(16)	0.28907(16)	0.15595(6)	0.0302(4)
C17	0.2328(3)	-0.0051(3)	0.06485(9)	0.0395(6)
H17A	0.1689	-0.0812	0.0654	0.059
H17B	0.3159	-0.0296	0.0461	0.059
H17C	0.1881	0.0717	0.0487	0.059
O18	0.23372(13)	-0.04382(13)	0.24551(5)	0.0209(3)

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du composé C₁₄H₁₄O₃NBr.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br1	0.03164(15)	0.04433(16)	0.01966(13)	-0.00319(10)	-0.00425(10)	-0.00034(11)
C1	0.0282(11)	0.0231(10)	0.0167(10)	0.0002(8)	-0.0036(9)	0.0021(8)
C2	0.0204(10)	0.0337(12)	0.0217(11)	0.0021(10)	0.0025(9)	0.0006(9)
C3	0.0185(10)	0.0265(10)	0.0251(12)	0.0003(9)	-0.0014(9)	-0.0014(9)
C4	0.0229(10)	0.0156(9)	0.0168(10)	-0.0014(8)	-0.0023(9)	0.0002(8)
C5	0.0199(10)	0.0252(10)	0.0238(11)	-0.0026(9)	0.0036(9)	0.0022(8)
C6	0.0184(10)	0.0273(11)	0.0266(12)	-0.0020(9)	-0.0029(10)	0.0011(9)
N7	0.0191(8)	0.0190(8)	0.0201(9)	-0.0011(7)	-0.0019(7)	-0.0036(7)
C8	0.0122(8)	0.0155(9)	0.0230(10)	-0.0010(8)	-0.0009(8)	0.0032(7)
C9	0.0174(9)	0.0164(9)	0.0279(11)	-0.0013(9)	0.0012(9)	0.0005(8)
C10	0.0125(9)	0.0177(9)	0.0199(10)	0.0014(8)	0.0014(8)	0.0022(7)
C11	0.0172(10)	0.0215(10)	0.0224(10)	0.0015(9)	0.0009(9)	0.0041(8)
O12	0.0308(8)	0.0268(8)	0.0195(8)	0.0027(6)	-0.0001(7)	-0.0022(7)
C13	0.0298(11)	0.0245(11)	0.0218(11)	-0.0027(9)	-0.0044(10)	0.0029(9)
C14	0.0216(10)	0.0210(10)	0.0252(11)	-0.0035(9)	-0.0017(9)	-0.0013(8)
C15	0.0138(9)	0.0169(9)	0.0226(10)	-0.0004(8)	-0.0005(9)	0.0024(7)
O16	0.0312(8)	0.0306(9)	0.0289(9)	0.0079(7)	0.0024(7)	-0.0106(7)
C17	0.0577(16)	0.0386(14)	0.0222(12)	-0.0026(11)	-0.0091(12)	-0.0036(12)
O18	0.0202(7)	0.0206(7)	0.0217(8)	0.0009(6)	0.0020(6)	-0.0040(6)

Tableau 3: Distances (Å) interatomiques du composé C₁₄H₁₄O₃NBr.

Atom1-Atom2	Distance
Br1-C1	1.900(2)
C1-C6	1.382(3)
C1-C2	1.385(3)
C2-C3	1.379(3)
C2-H2	0.95
C3-C4	1.390(3)
C3-H3	0.95
C4-C5	1.387(3)
C4-N7	1.418(3)
C5-C6	1.389(3)
C5-H5	0.95
C6-H6	0.95
N7-C8	1.322(3)
N7-H7	0.88
C8-C10	1.433(3)
C8-C9	1.492(3)
C9-H9A	0.98
C9-H9B	0.98
C9-H9C	0.98
C10-C11	1.437(3)
C10-C15	1.451(3)
C11-O16	1.216(2)
C11-O12	1.396(2)
O12-C13	1.366(3)
C13-C14	1.327(3)
C13-C17	1.493(3)
C14-C15	1.440(3)
C14-H14	0.95
C15-O18	1.260(2)
C17-H17A	0.98
C17-H17B	0.98
C17-H17C	0.98

Tableau 4: Angles (°) des liaisons du composé C₁₄H₁₄O₃NBr.

Atom1-Atom2-Atom3	Angle
C6- C1- C2	121.1(2)
C6- C1- Br1	119.88(16)
C2 -C1- Br1	118.97(17)
C3- C2- C1	119.5(2)
C3- C2- H2	120.3
C1- C2- H2	120.3
C2- C3- C4	120.13(19)
C2- C3- H3	119.9
C4- C3- H3	119.9
C5- C4- C3	119.9(2)
C5- C4- N7	122.51(18)
C3- C4- N7	117.48(18)
C4- C5- C6	120.2(2)
C4- C5- H5	119.9
C6- C5- H5	119.9
C1- C6- C5	119.1(2)
C1- C6- H6	120.5
C5- C6- H6	120.5
C8- N7- C4	129.75(17)
C8- N7- H7	115.1
C4- N7- H7	115.1
N7- C8- C10	117.30(17)
N7- C8- C9	119.17(19)
C10- C8- C9	123.53(18)
C8- C9- H9A	109.5
C8- C9- H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5
C8- C9- H9C	109.5
H9A-C9-H9C	109.5
H9B-C9-H9C	109.5
C8- C10-C11	120.15(17)
C8- C10-C15	120.33(18)
C11-C10-C15	119.51(18)
O16-C11-O12	113.27(19)
O16-C11-C10	128.9(2)
O12-C1-C10	117.80(17)
C13-O12-C11	122.15(17)
C14-C13-O12	122.08(19)
C14-C13-C17	126.8(2)
O12-C13-C17	111.17(19)
C13-C14-C15	121.36(19)
C13-C14-H14	119.3
C15-C14-H14	119.3
O18-C15-C14	119.34(17)
O18-C15-C10	123.60(18)
C14-C15-C10	117.06(18)
C13-C17-H17A	109.5
C13-C17-H17B	109.5
H17A-C17-H17B	109.5
C13-C17-H17C	109.5
H17A-C17-H17C	109.5
H17B-C17-H17C	109.5



Synthesis, X-ray crystallography, computational studies and catecholase activity of new zwitterionic Schiff base derivatives

Hakima Boulemche^{a, b}, Barkahem Anak^{c, d}, Amel Djedouani^{a, c}, Rachid Touzani^e, Michel François^f, Solenne Fleutot^f, Franck Rabilloud^{g, *}

^a Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université Constantine 1, 25000, Algeria

^b Ecole Normale Supérieure d'enseignement Technique, Route d'El-Hadaiek, Skikda, 21000, Algeria

^c Ecole Normale Supérieure de Constantine, Université Constantine 3, 25000, Algeria

^d Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université Constantine 1, 2500, Algeria

^e Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, LCAE-URAC18, COSTE, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, BP524, 60000, Oujda, Morocco

^f Institut Jean Lamour UMR 7198, Parc de Saurupt, CS 14234, F 54042, Nancy, France

^g Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

article info

Article history:

Received 22 May 2018

Received in revised form

5 October 2018

Accepted 24 October 2018

Available online 27 October 2018

Keywords:

Schiff base

Zwitterionic form

X-ray

Catecholase

Hirshfeld surface

DFT

abstract

Three new Schiff bases compounds (L1-L2-L3) were synthesized by a condensation reaction in 1:1 M ratios of dehydroacetic acid (3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione) and 4-fluoro/4-chloro/4-bromo aniline in ethanol, the products were obtained in excellent yields. Their structures were characterized by spectroscopic techniques (FT-IR and ¹H NMR) and single-crystal X-ray diffraction. The three compounds display zwitterionic forms, with cationic iminium and anionic enolate groups. The aromatic ring and dehydroacetic acid ring are in a trans position with respect to the C=N bond. Calculations in the framework of the density-functional theory (DFT) were carried out to determine the optimized structures and electronic properties as the HOMO-LUMO energy gap. Hirshfeld surface analysis was used to support the packed crystal lattice 3D network intermolecular forces. The NH form is found to be more stable than OH form. On the other hand, the in situ generated copper (II) complexes were examined for their catalytic activities and were found to catalyze the oxidation reaction of catechol to o-quinone under atmospheric dioxygen. The present study reveals that the rate of oxidation depends on the nature of the substituents in the phenyl ring, the counter anion and the concentration of ligand. The combination L1(Cu(CH₃COO)₂) gives the highest rate.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Schiff bases are important compounds owing to their wide range of biological activities and industrial applications [1,2]. They have also been used as ligands in coordination chemistry [3,4]. N-substituted o-hydroxyimines have been reported to display thermochromism and photochromism in the solid state by H-atom transfer from the hydroxy O atom to the N atom, the features of photochromism are used in some application areas such as measuring and controlling radiation intensity, imaging systems and optical computers [5,6]. In general, O-hydroxy Schiff bases exhibit two possible tautomeric forms, the phenol-imine (or benzenoid)

and keto-amine (or quinoid) forms. Depending on the tautomers, two types of intra-molecular hydrogen bonds are possible: O–H ···N in benzenoid and N–H ···O in quinoid tautomers. O-hydroxy Schiff bases have been previously observed in the keto form, in the enol form or in enol/keto mixtures [7,8]. Another form of the Schiff base compounds is also their zwitterionic form [9–12]. Zwitterions of Schiff bases have an ionic intra-molecular hydrogen bond (N⁺–H ···O[−]) and their N⁺–H bond lengths are longer than the standard interatomic separations observed in neutral N–H bonds (0.87 Å). The other ionic bonds in the zwitterions C–O[−], is not a key indicator as distinctive as N⁺–H bond, because NH forms of Schiff bases in solid state can be regarded as a resonance hybrid of two canonical structures, the quinoidal and zwitterionic forms [13].

Cu(II) complexes formed from Schiff base ligands have been important model compounds in studying the physical and chemical

* Corresponding author.

E-mail address: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr (F. Rabilloud).

behavior of biological copper systems [14]. As an important example, numerous biomimetic approaches were devoted to the synthesis of binuclear Cu(II) ion complexes with various ligands to reproduce catecholase activity [15,16]. Notable progress has been made to mimic catecholase activity using copper complexes coordinated to multidentate Schiff bases ligands [17–19]. It is now well known that proteins containing copper (metal-protein) play a very important role in transport, activation, and metabolism of dioxygen in living organisms [20].

In this paper, we present the full structural characterization and theoretical studies of new zwitterionic Schiff bases: 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L1**), 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L2**) and 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-bromoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L3**). New copper (II) complex were prepared and evaluated for their catecholase activities at aerobic conditions. Experimental results are compared with theoretical results led in the framework of the density-functional theory.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

All chemicals were purchased from Sigma- Aldrich and were used without further purification. Thin layer chromatography (TLC) was performed by using Merck silica gel (60 F254) plates (0.25 mm) and visualized under Ultraviolet light (UV). Melting points were determined with a digital melting point apparatus using capillary technique. Infrared (IR) spectra were recorded with a Shimadzu FTIR-8010 M spectrometer between 400 and 4000 cm^{-1} (KBr disks). The ^1H RMN spectra were recorded on a Jeol GSX WB spectrometer at 270 MHz in CDCl_3 . The chemical shifts, δ , are given in parts per million (relative to TMS). The UV–Visible spectra were recorded in DMSO between 200 and 800 nm using JASCO V– 650 spectrophotometer with quartz cells of 1 cm path length.

2.2. X-ray crystallographic study

X-ray single-crystal diffraction data were collected at 293K for L1–L2 and 150 K for L3 on a BrukerAPEX II CCD diffractometer equipped with a graphite monochromator using Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved by direct methods using the SIR2002 program [21] and refined on F2 by full matrix least-squares [22]. Unit cell refinement using all observed reflections and data reduction were performed using SAINT. All non hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogens (except hydrogen atoms attached to N atom) were included in geometric positions. The hydrogen atoms bound to N atom were located in difference Fourier map and their coordinates were refined with displacement parameters. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance.

2.3. Computational details

The ground state of the three compounds have been fully optimized within the Density Functional Theory method [23] (DFT) using the Gaussian 09 program package [24]. The exchange and correlation functional was modeled within the hybrid Becke's three parameters and the Lee–Yang–Parr function (B3LYP) [25,26]. Atomic basis sets were 6-31 + G(d,p) basis set [27]. Vibrational frequencies were calculated to guarantee that the optimized structures are local minima. Such a level of approximation was previously shown to be quite adapted for a structural and electronic characterization of molecular complexes.

2.4. Catecholase activity measurements

Kinetic measurements were made spectrophotometrically on UV–Vis spectrophotometer, following the appearance of o-quinone over time at 25 °C (390 nm absorbance maximum, $\epsilon = 1600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in methanol [28]). The complexes were prepared in situ by successively mixing 0.3 mL of a solution (2.10^{-3} M) of CuX_2 , nH_2O ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Br^- , Cl^- , NO_3^- , or SO_4^{2-}), with 0.15 mL of a solution (2.10^{-3} M) of ligand, then adding 2 mL of a solution of catechol at a concentration of 10^{-1} M .

2.5. General procedure for synthesis of the Schiff base

To a hot ethanolic solution (15 mL) of dehydroacetic acid (0.01 mol) was added 0.01 mol of 4-fluoro aniline for (L1), 4-chloro aniline for (L2) or 4-bromo aniline for (L3). The resulting solution was refluxed for 3 h and the reaction was monitored by TLC (CH_2Cl_2 : MeOH, 5:1). After standing 5 days for (L1) needles crystals were filtered off, washed with small amounts of cold ethanol. (L2) and (L3) were filtered and recrystallized from a mixture of ethanol and a few drops of distilled water, single crystals are obtained after two weeks. The reaction scheme is shown in schema 1.

3. Result and discussion

3.1. Analytical data

3.1.1. (E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (L1)

A white crystals were obtained. Yield: 61%, m.p. 410 K. ^1H NMR (CDCl_3), δ ppm: 2.15 (s, 3H, CH_3); 2.55 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.75 (s, 1H, CH_{pyr}); the aromatic protons appear as multiple signal in the 7.2–6.5 range; 13.5 (s, $\text{H}_\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$). Solubility: Soluble in MeOH, DMSO, DMF, CHCl_3 and hot EtOH.

3.1.2. (E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (L2)

A white solid was obtained. Yield 41%, m.p. 413 K. ^1H NMR (CDCl_3), δ ppm: 2.15 (s, 3H, CH_3); 2.57 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.74 (s, 1H, CH_{pyr}); the aromatic protons appear as multiple signal in the 7.42–6.9 range; 15.3 (s, $\text{H}_\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$). Solubility: Soluble in MeOH, DMSO, DMF and hot EtOH.

3.1.3. (E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-bromoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (L3)

A light beige solid was obtained. Yield 48%, 463 K. ^1H NMR (CDCl_3), δ ppm: 2.14 (s, 3H, CH_3); 2.63 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{acetyl}}$); 5.8 (s, 1H, CH_{pyr}); the aromatic protons appear as multiple signal in the 7.2–7.7 range; 15.5 (s, $\text{H}_\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$). Solubility: Soluble in MeOH, DMSO, DMF and hot EtOH.

3.2. Infrared spectra

Infrared spectra of the three compounds are found to be quite similar. A zwitterionic form was observed in the solid state for the three Compounds (see crystallographic data in the following paragraph). The IR spectra data of molecules taken from KBr pellet, are in agreement with the structure determined by the X-ray diffraction. The bands appearing around 3400 cm^{-1} are assigned to the O– ... H–N $^+$ stretching [29]. The $\nu(\text{C}=\text{N})$ absorption bands are observed at 1555 and 1570 cm^{-1} for L1, L2 and L3 respectively as $\text{ArCH}=\text{Nar}$ [30,31]. On the other hand, the bands observed between 1207 and 1275 cm^{-1} are assigned to $\nu\text{C}=\text{O}$ (phenolic) frequencies [32,33]. The absorption peak around 1610 cm^{-1} is due to the CO stretching; the value appears to be lower than that for a typical C=

O group (1712–1708 cm^{-1}) and is indicate of the enolic form of the molecules, in which the proton is transferred from the oxygen atom to the nitrogen atom.

3.3. UV–vis analysis

The UV–Vis absorption spectra show one bands at 326, 331, and 330 nm for L1, L2, L3 compounds respectively, which might be assigned to the π – π^* transitions [34].

3.4. Crystallographic studies of ligands

The main crystal parameters are reported in Table 1. The bond distances and angles are listed in Table 2. The numbering schema and a displacement ellipsoid plot of L1, L2 and L3 are showed in Fig. 1. (L1) is crystallized in a monoclinic system in P21/c space group and with a four unit per cell ($Z = 4$), (L2) crystallized in a triclinic system in P-1 space group and with a two unit per cell ($Z = 2$) and (L3) crystallized in anorthorhombic system in Pnab space group and with eight unit per cell ($Z = 8$) (see Fig. 2).

The structures reported here adopt a zwitterionic form, with the phenolic H atom having been transferred to the imino group. The H atom attached to N was located in a difference-Fourier map and freely refined. The resulting iminium and hydroxyl groups are linked by an intramolecular N–H \cdots O hydrogen bond [0.90, 1.091 and 0.880 Å] for L1, L2 and L3 respectively, comparable with the similar zwitterions in the literature [35,36]. The bond distances shown in Table 2 indicate that the C–N_{iminium} bond length of [1.325(3), 1.352(6) and 1.325(3) Å] in three compounds L1, L2 and L3, respectively, agree with similar bond in related compounds 1-Dimethylamino-3-dimethylimino-2-(p-methoxyphenyl)prop-1-ene perchlorate and 1-Dimethylamino-3-dimethylimino-1-

phenylprop-1-ene perchlorate [37,38]. This distance is slightly longer than a typical C=N bond (1.269 Å) [39], but much shorter than the single carbon-nitrogen(1.409 Å) [40], because of the resonance. The C–O_{Hydroxy} bond length [1.260(3), 1.274(5) and 1.260 (2) Å] respectively are intermediate between single and double carbon to oxygen bond lengths (1.362 Å, 1.222 Å) [41]. The carbon-carbon bonds connecting the enol and imine groups exhibit intermediate distances between a single and a double bond (Table 2), indicating the zwitterionic character of the title compounds [42].

In the three compounds, the aromatic ring and dehydroacetic acid ring are in trans position with respect to the C=N bond, and the molecular configuration is determined by the presence of the intramolecular hydrogen bond O[–] ... H–N⁺. The three molecules differ in the orientation of phenyl rings. In L1 the dihedral angle between the two rings of aromatic and dehydroacetic acid is 37.35°, while it is 68.18° and 51.23° in the case of L2 and L3 respectively. The iminium atom H participates in a strong intramolecular hydrogen bond with the enolate atom O, which generates aS(6) ring motif [43]. Similar intramolecular hydrogen bonds were reported in the above-mentioned zwitterionic phenolates [44,45]. This six-membered pseudocycle is almost planar, the maximum deviation from the mean plane being 0.018 Å for atom C4 in L1, and 0.109 for atom N in L2 and 0.021 in L3 for atom H7 (see Fig. 3).

In the crystal, molecules of L1 are aligned head to foot along b axis, in columns parallel to [0 0 1] axis and the structure is stabilized by three kinds of C–H \cdots O interactions. This arrangement separates the equivalent groups in columns by 4.012 (1) Å (Fig. 4, Table 3).

Molecules of L2 exhibit one intermolecular hydrogen bond N5–H2 \cdots O3. In the crystal, molecules are aligned along c axis; forming layers that extend in zigzag parallel to the plane (b, c) (see

Table 1
Crystallographic data and structure refinement details for L1, L2 and L3.

Compound	L1	L2	L3
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ NF	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ NCl	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ NBr
Formula weight, g/mol	261.25	277.70	322.16
Crystal description	Needle	Needle	Prism
Space group	P21/c	P-1	Pnab
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
F(000)	544	288	1296
Unit cell dimensions			
a/Å	4.0119(3)	7.5606(5)	9.6906(2)
b/Å	23.6690(17)	8.7382(7)	9.9780(3)
c/Å	12.8177(10)	10.2086(12)	26.7807(9)
α /°	90	85.018(4)	90
β /°	94.494(2)	79.311(3)	90
γ /°	90	76.008(8)	90
V/Å ³	1213.40(16)	642.45(10)	2589.50(13)
Z	4	2	8
Temperature/K	293(2)	293(2)	150(2)
θ range for data collection (°)	1.72–25.69	2.03–25.58	3.03/27.36
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
D _{calc} (g/cm ^{–3})	1.430	1.436	1.653
μ (mm ^{–1})	0.111	0.300	3.178
Range/indices (h, k, l)	–4 ≤ h ≤ 4 –28 ≤ k ≤ 28 –15 ≤ l ≤ 15	–8 ≤ h ≤ 8 –10 ≤ k ≤ 9 –12 ≤ l ≤ 12	–8 ≤ h ≤ 12 –12 ≤ k ≤ 12 –34 ≤ l ≤ 21
Ref Nmb of reflections measured	118724	4176	11767
Number of independent reflections	2280	2248	2945
reflections with I > 2 σ (I)	1503	1059	2309
Number of parameters	209	173	174
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit (GOF)	0.966	0.971	0.955
R [F ² > 2 σ (F ²)]	0.0336	0.1082	0.0403
wR(F ²)	0.1311	0.1745	0.068
Rint	0.0519	0.0673	0.0293
Max/min $\delta\rho$ (e/Å ³)	0.290/–0.287	0.379/–0.374	0.062/–0.308

Table 2

Selected bond distances (Å) and angles (°) for ligands.

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
L1			
F1–C9	1.359(3)	C8–N1–H12	110.3(19)
O3–C7	1.260(3)	C8–C4–C7	121.7(2)
C4–C8	1.419(4)	O3–C7–C4	123.1(2)
C4–C7	1.440(4)	N1–C8–C4	117.3(2)
N1–C8	1.325(3)		
N1–H12	0.90(3)		
L2			
C101–C008	1.731(5)	C015–C007–C013	121.4(4)
O003–C015	1.274(5)	N005–C013–C007	117.2(4)
N005–C013	1.352(6)	O003–C015–C007	123.5(4)
C007–C015	1.417(6)	H3–N05–C013	120.55
C00–C013	1.431(6)		
N005–H2	1.090		
L3			
Br1–C1	1.900(2)	C8–N7–H7	115.1
N7–C8	1.322(3)	N7–C8–C10	117.30(17)
C8–C10	1.433(3)	C8–C10–C15	120.33(18)
C10–C15	1.451(3)	O18–C15–C10	123.60(18)
C15–O18	1.260(2)		
N7–H7	0.88		

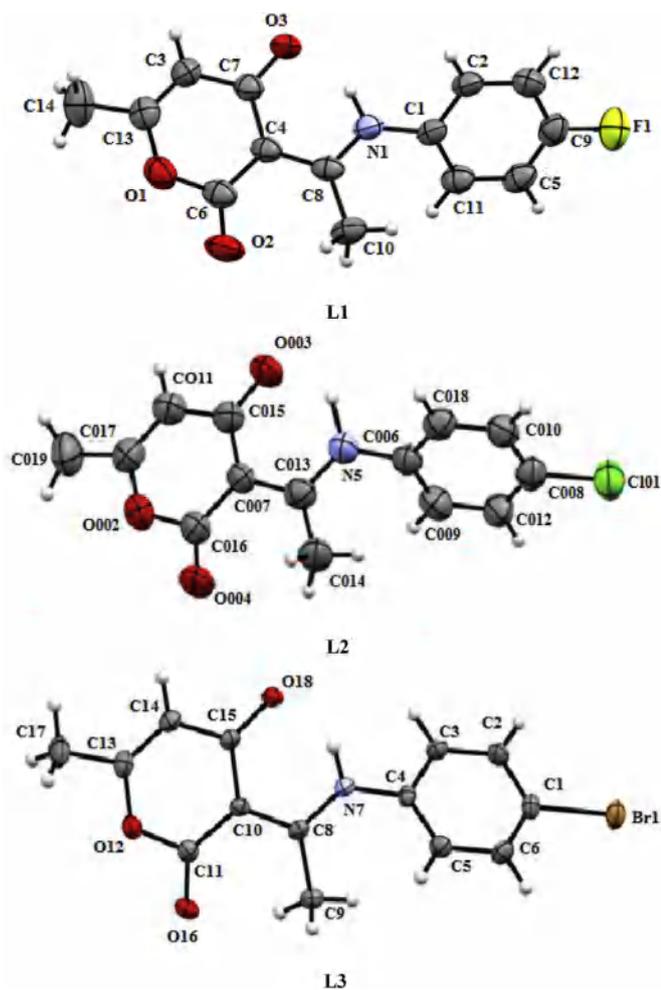
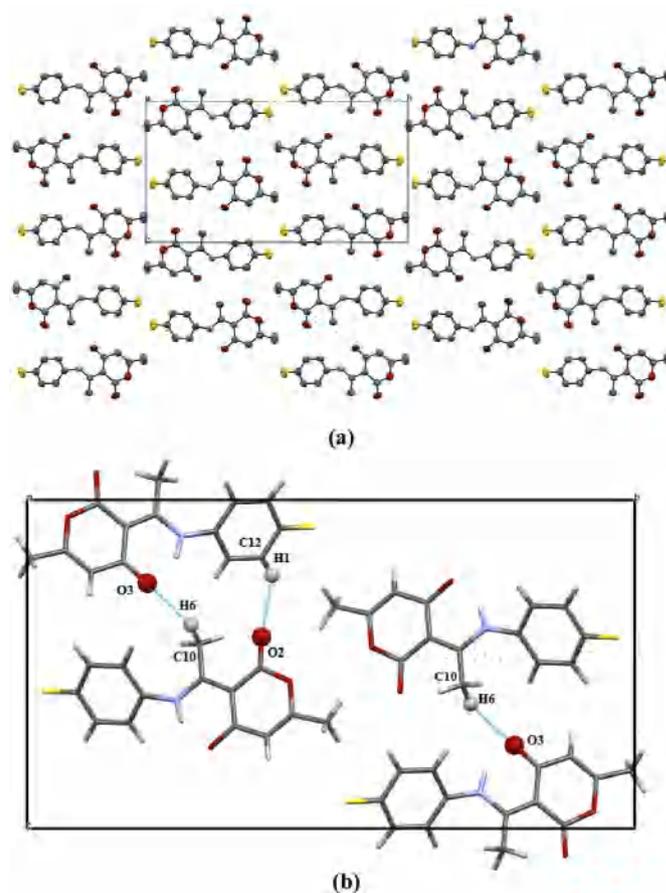
**Fig. 1.** View of the molecular structure of L1, L2 and L3 with the atom labeling.

Fig. 5). There are no other significant intermolecular contacts. In the crystal packing of L3, the structure is stabilized by four kinds of C–H⋯O interactions alternating zigzag chains along the *c* axis

**Fig. 2.** Cell packing. H atoms have been omitted for clarity (a) and hydrogen bonding (b) for L1.

(Fig. 6, Table 3).

3.5. Computational study

The DFT-optimized parameters (bond lengths, angles) are given in Table 4. They are in good agreement with the experimental data.

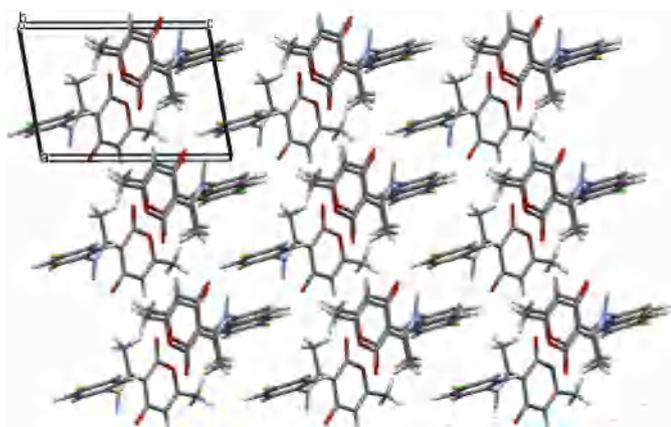


Fig. 3. Cell packing for L2.

The calculated bond distance C(19)–C(25) is slightly longer than experimental values within 0.013–0.029 Å for the three compounds. The calculated C–N and C–O bond distances for the three compounds which are most important of tautomeric forms, are also in good agreement with experiment, since C(7)–N(12) and C(19)–O(31) bond distances are slightly longer than experimental values within 0.002–0.016 Å and 0.001–0.048 Å for L2 and L3 respectively. The calculated bond angles for the three compounds with B3LYP levels are all very similar to the experimental values with slight deviations within 0.6–7.18°. These results are in agreement with the expect delocalization in the molecule and confirmed by a bond angle C(7)–N(12)–C(14)~129° showing a sp^2 hybridization on the N(12) atom.

3.6. Frontier molecular orbitals (FMOs)

The frontier molecular orbitals (FMOs) play an important role in the electric proprieties. The energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is an indicator of the stability and optical polarizability of a molecule.

The Schiff bases display two possible forms of intermolecular hydrogen bonds: the phenol-imine (OH), and Keto-amine (NH) forms (Fig. 5). The contour plot and energy of frontier orbitals HOMO and LUMO for the two forms are reproduced in Fig. 5.

The keto-amine (NH) forms which were preferably compared with phenol-imine (OH) forms decrease the HOMO level and increase the LUMO level implying a more stability. The electronic

Table 3
Distances (Å) and angles (°) of hydrogen bond for L1, L2 and L3.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D–A)	D–H–A
L1				
N1–H12...O3	0.91(3)	1.72(3)	2.545(3)	150(3)
C12–H1...O2	0.92(3)	2.49(3)	3.236(3)	139(2)
C10–H5...O2	0.94(3)	2.30(3)	2.762(4)	109(2)
C10–H6...O3	1.04(4)	2.40(4)	3.311(4)	145(3)
L2				
N005–H2...O003	1.0900	1.7400	2.535(5)	126.00
L3				
N7–H7...O18	0.8800	1.7600	2.528(2)	144.00
C3–H3...O16	0.9500	2.5700	3.472(3)	158.00
C9–H9B...O16	0.9800	2.3100	2.787(3)	109.00
C9–H9C...O18	0.9800	2.4900	3.252(2)	134.00
C14–H14...O16	0.9500	2.5800	3.524(3)	172.00

structure for the phenol-imine (OH) shows an intra-ligand charge transfer from HOMO to LUMO, while the keto-amine (NH) forms have a charge transfer $\pi-\pi^*$ (Fig. 5). Clearly the keto-amine form is in agreement with stability of three compounds.

3.7. Electronic absorption spectra

Theoretical UV–visible absorption spectra of L1, L2 and L3 using TDDFT are in clear agreement with experimental results (Fig. 6). Calculated absorptions with wave length λ (nm), oscillator strengths (f) and main transitions with their contribution are illustrated in Table 5. L1 exhibits a strong absorption measured at 326 nm and theoretically obtained at 325 nm with a main contribution associated to HOMO-1 \rightarrow LUMO and related to $\pi-\pi^*$ transition (Fig. S1 in SI). The absorption band of L2 absorption wave length is found at 331 nm, this band is calculated at 328 nm and mainly involved the HOMO \rightarrow LUMO transition and is assigned to $\pi-\pi^*$ character. The L3 shows an experimental absorption at 330 nm which was calculated at 328 nm and attributed to HOMO \rightarrow LUMO transition with a $\pi-\pi^*$ character.

3.8. The Hirshfeld surface analysis

The Hirshfeld analysis reveal the presence of intermolecular interactions(intercontact) in crystalline environment of the titled compounds. The normalized contact distance d_{norm} between molecules in 3D is a parameter that includes distances of any surface point to the nearest nucleus internal (d_i) and the nearest nucleus external to the surface (d_e) and the van der Waals radii of atoms (r^{vdw}) given by the equation:

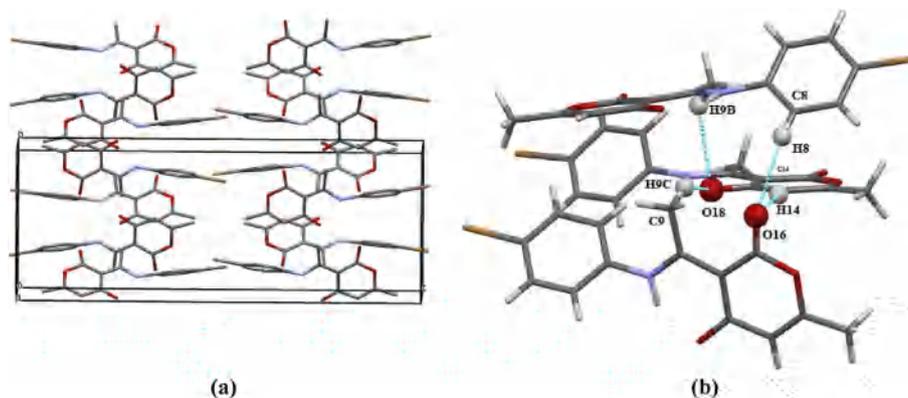


Fig. 4. Cell packing. H atoms have been omitted for clarity (a) and hydrogen bonding (b) for L3.

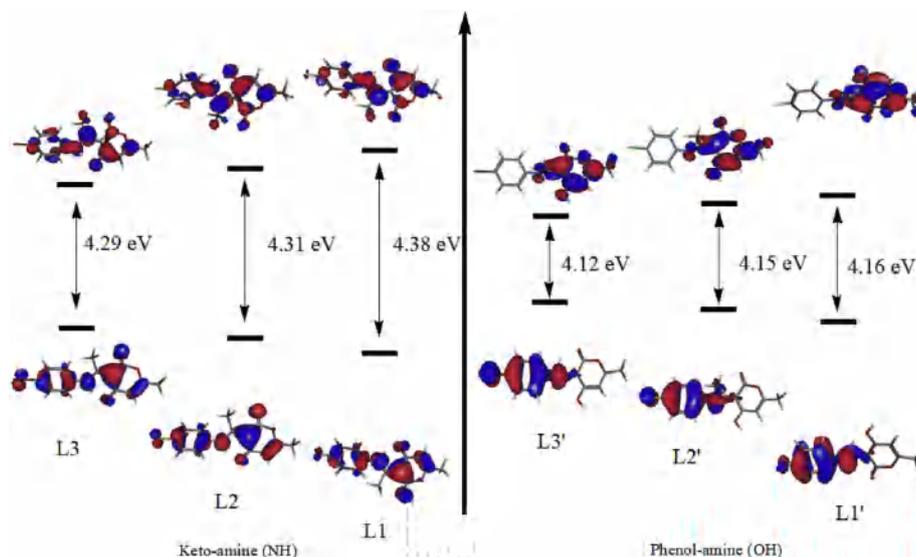


Fig. 5. The frontier molecular orbitals for the two possible tautomeric forms, the keto-amine (NH) L1, L2 and L3 the phenol-imine (OH) forms of the title Schiff base compounds L1', L2' and L3'. HOMO-LUMO gap is given.

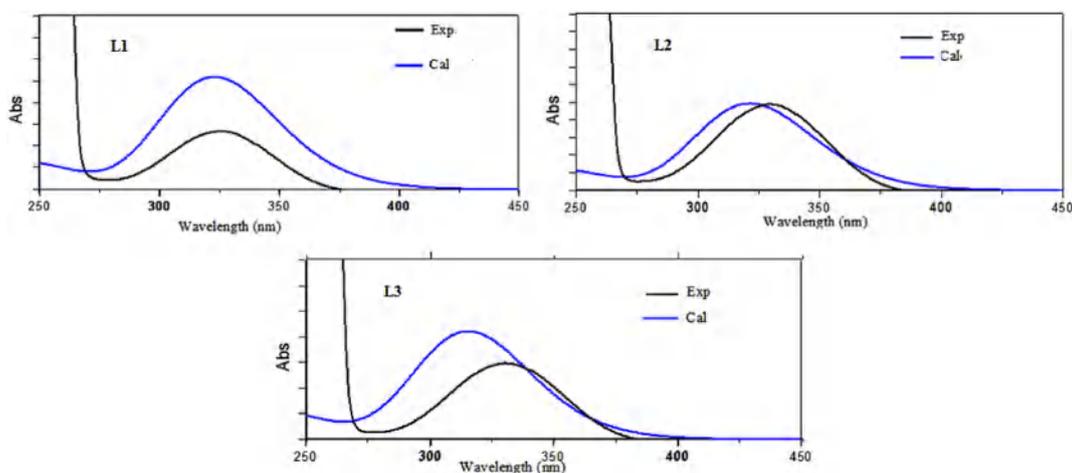


Fig. 6. Experimental and simulated electronic absorption spectra of L1, L2 and L3.

Table 4

Bond lengths (Å) and angles (°) for **L1**, **L2** and **L3**. Experimental data are given in parentheses (in bold). X designs the halogen atom (X = Br, Cl and F).

	L1	L2	L3
Bond length (Å)			
X(1)-C(2)	1.357 (1.359)	1.755 (1.731)	1.900 (1.900)
C(7)-N(12)	1.422 (1.422)	1.420 (1.436)	1.419 (1.417)
C(14)-C(19)	1.341 (1.324)	1.341 (1.351)	1.341 (1.321)
C(19)-C(25)	1.464 (1.442)	1.464 (1.435)	1.464 (1.451)
C(19)-O(31)	1.258 (1.210)	1.258 (1.212)	1.258 (1.259)
N(12)-H(13)	1.042 (0.904)	1.042 (1.043)	1.042 (0.879)
Angle (°)			
C(7)-N(12)-H(13)	118.30 (118.90)	118.17 (124.90)	118.13 (115.14)
H(13)-N(12)-C(14)	112.51 (110.44)	112.42 (114.37)	112.41 (115.10)
C(7)-N(12)-C(14)	129.16 (130.63)	129.38 (124.90)	129.45 (129.75)
C(19)-C(25)-O(31)	123.26 (128.09)	123.24 (130.42)	123.23 (123.60)

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}}$$

The value of d_{norm} is negative or positive when intermolecular contacts are shorter or longer than r^{vdw} respectively. The analyses of the Hirshfeld surface and fingerprint plots of the titled compound were obtained using the crystal Explorer 3.0 package [46]. The overall two-dimensional (2D) fingerprint plot of contact O...H/H...O and N...H/H...N are illustrated in Fig. 6. The intermolecular interactions of the O...H/H...O contact with a relative contribution of 21.9%, 25.5% and 25.9% for L3, L2 and L1 respectively have the most significant contribution to the total Hirshfeld surfaces. The spikes point out the dominant interactions for the O...H/H...O contact. The contact appears as a pair of sharp spikes where the (d_e, d_i) distributions correspond to $d_e + d_i \sim 2.4$ Å, ~ 2.5 Å and ~ 2.46 Å for L1, L2 and L3 respectively. These relative small values compared to the sum of the van der Waals radius (2.72 Å) reflect the relatively strong interaction between O and H.

The corresponding regions on the Hirshfeld surface mapped (Fig. 7) appear as blue and light-red, respectively in the red region hydrogen acceptors and in the blue region hydrogen donor for providing more detailed information on the intermolecular interaction influential in the crystal. The presence of an intermolecular

Table 5
TD-DFT calculated excitations approximate assignments for L1, L2 and L3.

	$\lambda_{\text{Expt.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Cal.}}$ (nm)	Oscillator Strength	Assignment	Contribution (Coeff %)
L1	326	325	0.132	HOMO-1 \rightarrow LUMO	39.60
L2	331	328	0.246	HOMO \rightarrow LUMO	45.22
L3	330	328	0.303	HOMO \rightarrow LUMO	52.22

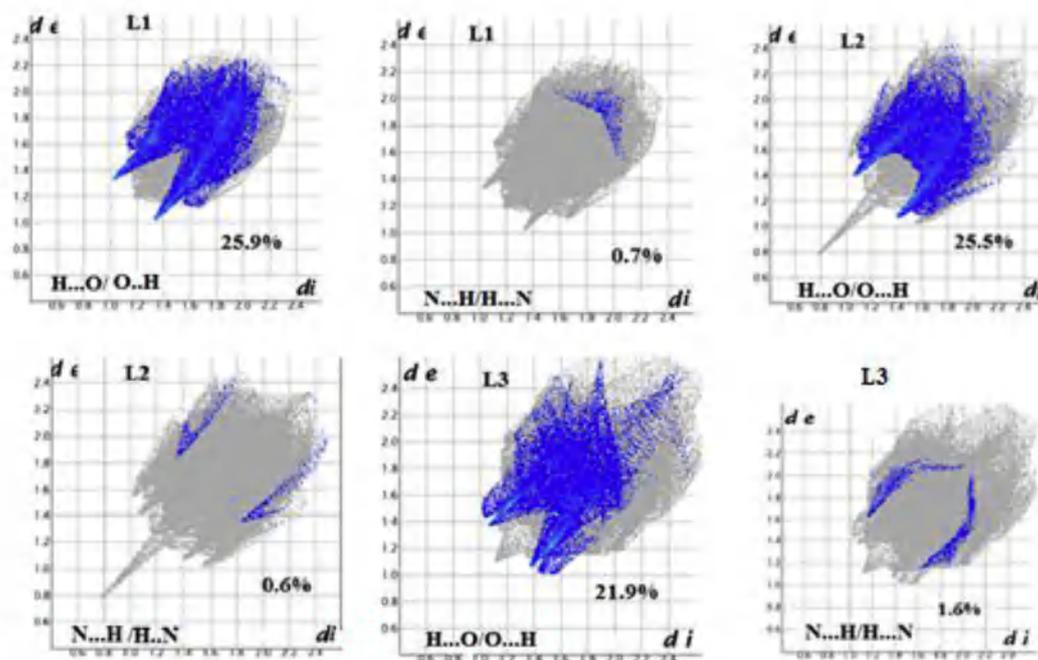
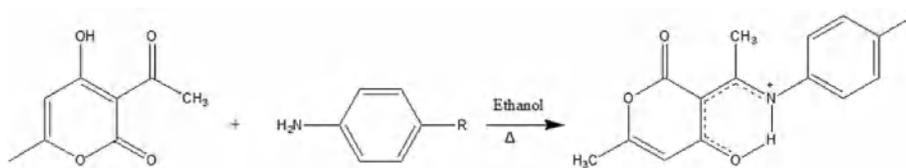


Fig. 7. Two-dimensional fingerprint plots of L1, L2 and L3 for O...H/H...O and N...H contacts. d_e and d_i represent the distances from the surface to nearest external and internal atoms. The blue color represents increasing numbers of surface contributors at individual d_e/d_i points.



Scheme 1. The synthesis schematic for L1 (R=F), L2 (R=Cl) and L3 (R=Br).

ionic hydrogen bond $\text{N}^+\text{-H} \cdots \text{O}^-$ of length 1.634, 1.787 and 1.658 Å respectively for L1, L2 and L3 leading to the stabilization of zwitterionic form. The NH form becomes zwitterionic since it can facilitate such stabilization. These results verify the zwitterionic character and underline that the molecules are linked by weak C–H $\cdots \text{O}$ hydrogen bonds (see Scheme 1).

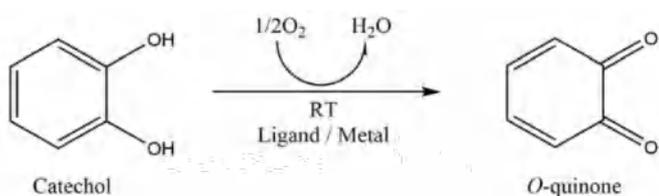
3.9. Catecholase studies

The progress of the catechol oxidation reaction is conveniently followed monitoring the strong absorbance peak of o-quinone in the UV/Vis spectrophotometer (Scheme 2). The metal complex (prepared in situ from metal salt and the ligand) [47] and a solution of catechol were added together in the spectrophotometric cell at 25 °C [48,49]. Formation of o-quinone was monitored by the increase in absorbance at 390 and 400 nm as a function of time.

Table 6

Absorbance of the mixture of Cu(II) and catechol after 60 min ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Ligand/metallic salt	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CuBr_2	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4
L1	1.928	1.418	0.945	0.3619	0.948
L2	1.6937	0.0386	0.0387	0.0961	0.2678
L3	1.348	1.312	0.292	0.554	0.574



Scheme 2. Catecholase reaction.

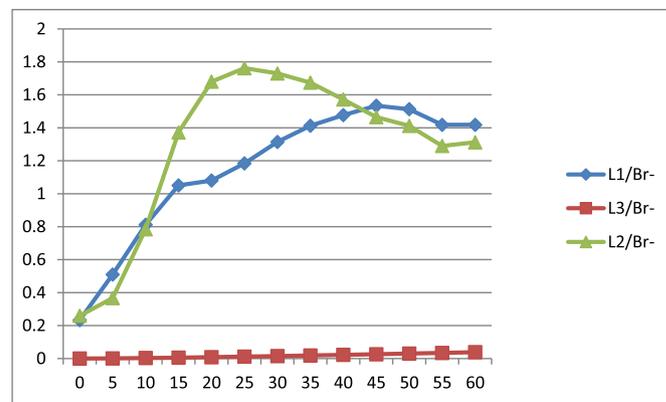
Table 7Oxydation rate of catecholoxoydation in methanol ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}$).

Ligand/metallicsalt	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CuBr_2	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4
L ₁	20.06	12.34	9.83	3.73	6.18
L ₂	17.63	0.4	0.4	1.00	2.79
L ₃ 1	4.04	10.97	2.36	4.91	5.96

Table 6 gives absorbances of Cu(II) complexes generated in situ after 60 min by mixing metallic salts $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuBr_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and CuSO_4 and ligands L1-L3 (2/1) and catechol. The oxidation rates are shown in Table 7.

We note that the catalytic activity varies from a complex to the other one, the obtained results for $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ salt are grouped in (Fig. 8) and the V_{max} rates of the catechol oxidation were calculated in a time range of 5 min where the slope of the absorbance graph is maximal and collected in Table 6. In this part, we take one equivalent of ligand for two equivalents of metallic salt.

All copper complexes catalyze the oxidation reaction of catechol to o-quinone, but with oxidation rate values ranging from

**Fig. 10.** Oxidation of catechol in presence of bromide.

$0.04 \mu\text{mol L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ to $20.06 \mu\text{mol L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. In fact, the first rate concerns the complexes formed from L2 and metallic salts CuBr_2

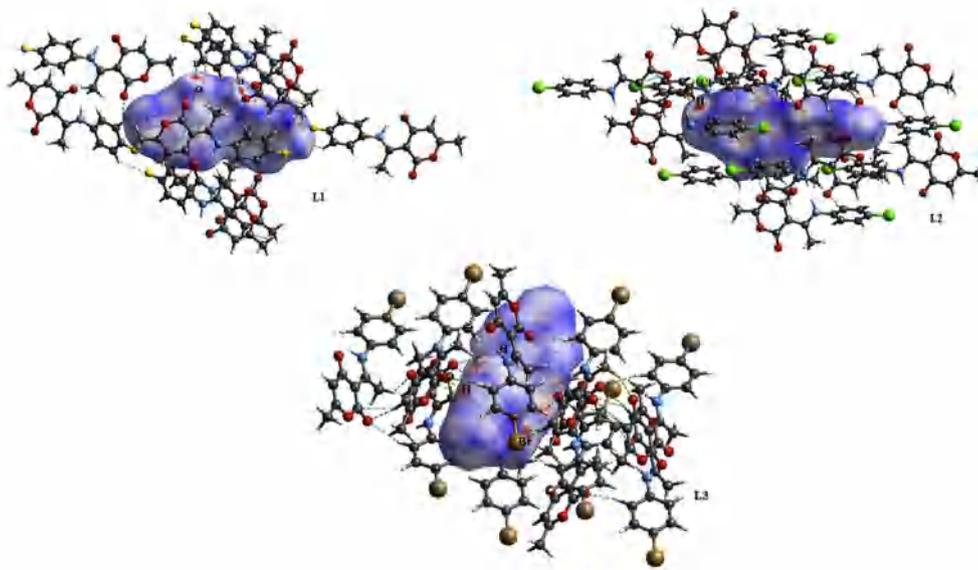
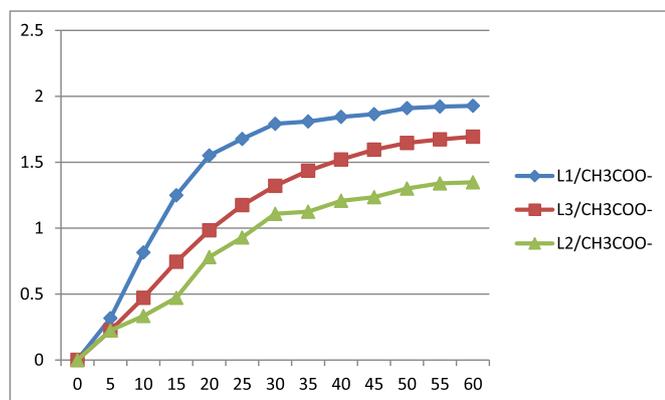
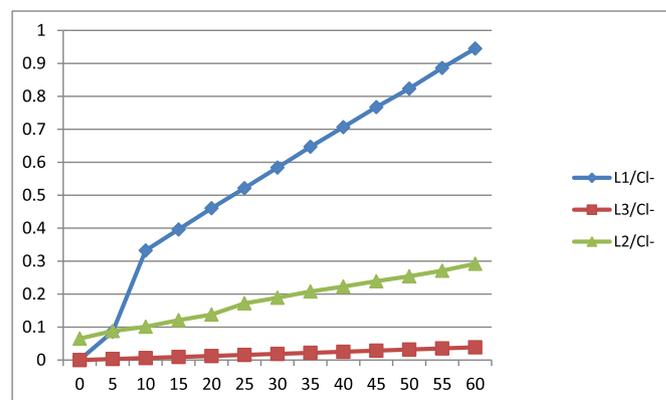


Fig. 8. Hirshfeld surfaces for visualizing the intermolecular contacts. The d_{norm} values are mapped onto the Hirshfeld surface using a red-blue-white colour scheme as follows: red regions represent closer contacts and a negative d_{norm} value; blue regions represent longer contacts and a positive d_{norm} value; and white regions represent the distance of contacts equal to exactly the vdW separation with a d_{norm} value of zero.

**Fig. 9.** Oxidation of catechol in presence of acetate.**Fig. 11.** Oxidation of catechol in presence of chloride.

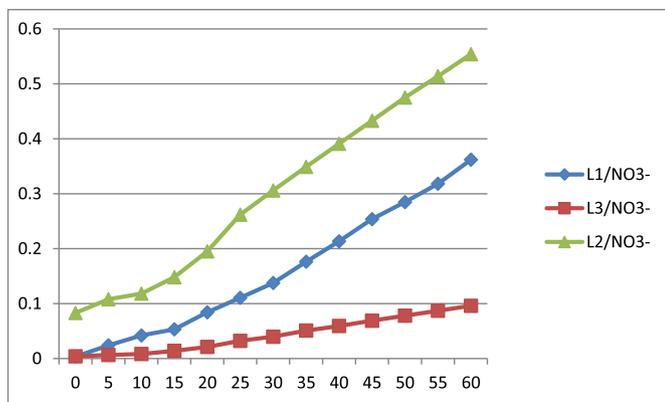


Fig. 12. Oxidation of catechol in presence of nitrate.

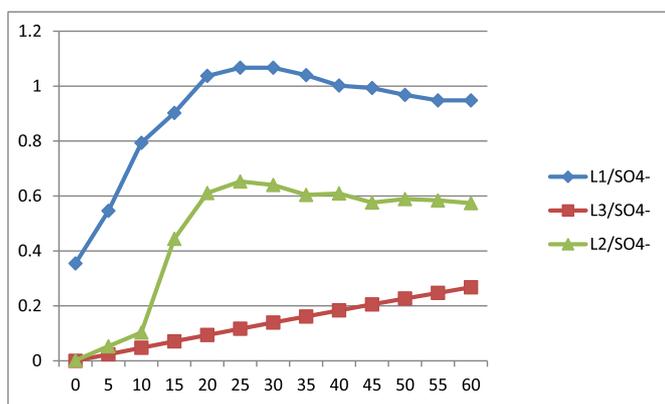


Fig. 13. Oxidation of catechol in the presence of sulfate.

and CuCl_2 (weak catalysts) and the second one concerns the complex formed from L1 and metallic salt $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (best catalyst) (Table 7). The difference between the catalytic activities from a complex to another depends strongly on both the structure of the ligand and the action of the anion. Indeed, most ligands have a low absorbance with all the anions except in the case of acetate anion where the values of the absorbance are high (Table 6).

The differences in activity observed during the oxidation reaction was found to be influenced by:

- The nature of the anion associated with the metal: the anions that bind tightly with copper cannot be easily displaced by the substrate, thereby reducing the catalytic power as in the case of NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- ions. In complexes with anions that form weaker bonds with the metal center, the substrate has no problem to coordinate to the metal because it can easily replace the weakly bound anions and consequently promotes the oxidation reaction of catechol with higher rate as in the case of CH_3COO^- .
- The nature of the substituent in the para position of the benzene ring: the ligand with the most electronegative substituent provides an important catalytic activity as the complexes of the ligands with substituent less electronegative, the electron attractor group can increase the complexing properties of the ligand [50,51].

3.10. Effects of the nature of anion and the ligand

In the CH_3COO^- case (Fig. 8), all ligands show high values of absorbance in time. In bromides, chlorides, nitrates, and sulfates (Figs. 9–12), Cu-L1 complex seems the best oxidation catalyst with a highest value of rate ($12.34 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$), whereas with the other ligands [52,53] the rate values are located in the same gap but are still low within the range of 0.4 and $1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ (L2). The comparison between the catalytic activity of the complexes of copper (II) and the three four ligands L1, L2 and L3 (Table 6) shows that Cu-L2 complexes are observed to be the lowest active, except in the case of NO_3^- anion.

3.11. Effects of the ligand concentration on the catecholase activity

Evolution of catechol oxidation into o-quinone is followed by varying the ratio of equivalent ligand L1/metallic salt $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Three tests were carried out in ratio: 1/1, 2/1 and 1/2. The results indicate that the test with the ratio $\text{L2}/\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 3$ leads to the higher oxidation rate value ($20.06 \text{ mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$). For the ratio 1/1, the maximum value of the rate is $15.27 \text{ mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. For the ratio 2/1, the rate value have reached a maximum of $12.38 \text{ mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ (Fig. 13) (see Fig. 14).

4. Conclusion

We report here the synthesis of three new Schiff bases derivatives of dehydroacetic acid 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-fluoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (L1), 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-

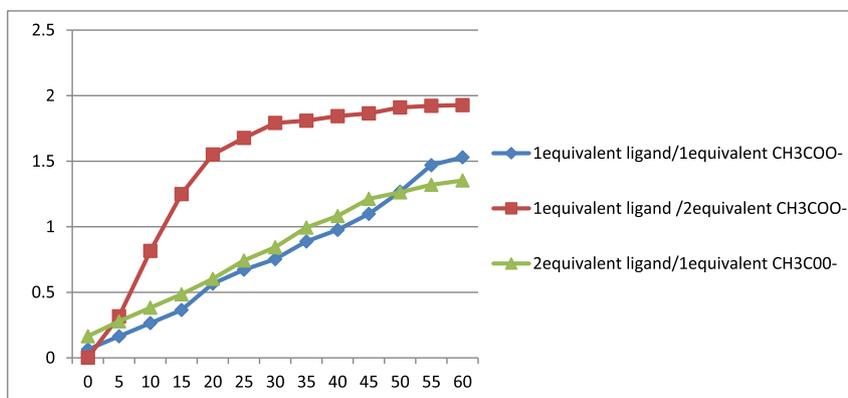


Fig. 14. Catechol oxidation in methanol, in presence of formed L1 copper complexes with different concentrations.

chloriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L2**) and 6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-bromoriminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate (**L3**), with good yields. The X-ray structures of the three compounds have been investigated for the first time herein. The oxidation reaction of catechol is very efficient to give o-quinone by complexes of copper (II), obtained with the three ligands (**L1-L3**). Structural and electronic properties have been investigated at DFT/B3LYP level and the analyses of the Hirshfeld surface are in good agreement with the experimental data. Copper (II) complexes were generated in situ and our results show that all the complexes catalyze the aerobic oxidation of catechol to the corresponding o-quinone.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, and the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development for support of this work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.078>.

References

- [1] R. Villar, I. Encio, M. Migliaccio, M.G. Gil, & V. Martinez-Merino, Synthesis and cytotoxic activity of lipophilic sulphonamide derivatives of the benzo[b] thiophene 1,1-dioxide, *Bioorg. Med. Chem.* 12 (2004) 963–968.
- [2] Y. Li, Z.S. Yang, H. Zhang, B.J. Cao, F.D. Wang, Artemisinin derivatives bearing Mannich base group: synthesis and antimalarial activity, *Bioorg. Med. Chem.* 11 (2003) 4363–4368.
- [3] A. Kagkelari, G.S. Papaefstahiou, C.P. Raptopoulou, T.F. Zafropoulos, Synthesis and structure of N-salicylidene-o-aminophenolato gallium(III) complexes, *Polyhedron* 28 (2009) 3279–3283.
- [4] A. Ourari, K. Ouari, M.A. Khan, G. Bouet, Dioxygen activation with a cytochrome P450 model. Characterization and electrochemical study of new unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes with iron(III) and cobalt(II), *J. Coord. Chem.* 61 (2008) 3846–3859.
- [5] T. Karakurt, A. Cukurovali, N.T. Subasi, I. Kani, Molecular structure and computational studies on 2-((2-(4-(3-(2,5-dimethylphenyl)-3-methylcyclobutyl)thiazol-2-yl)hydrazono)methyl)phenol monomer and dimer by DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 433–442.
- [6] E. Hadjoudis, M. Vitterakis, I.M. Maviridis, Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses, *Tetrahedron* 43 (1987) 1345–1360.
- [7] H. Nazir, M. Yildiz, H. Yilmaz, M.N. Tahir, D. Ülkü, Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidene-methylamine, *J. Mol. Struct.* 524 (2000) 241–250.
- [8] L. Antanov, W.M.F. Fabian, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah, Tautomerism of 2-hydroxynaphth aldehyde Schiff bases, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 1173–1179.
- [9] T.M. Krygowski, K. Wozniak, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kolodziejewski, E. Grech, A. Szady, Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 9399–9404.
- [10] A. Djedouani, A. Bendaas, S. Boufas, M. Allain, G. Bouet, M. Khan, Zwitterionic (E)-6-methyl-2-oxo-3-[1-(p-tolyliminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) 1271–1273.
- [11] K. Ouari, S. Bendia, M. Merzougui, C. Bailly, 1,1'-((Hexane-1,6-diyl)bis[(azanumylylidene)methanylylidene])bis(naphthalen-2-olate), *Acta Crystallogr. E* 71 (2015) o51–o52.
- [12] K. Ouari, S. Bendia, M. Merzougui, C. Bailly, Crystal structure of 1,1'-((dodecane-1,12-diyl)bis[(azanumylylidene)methanylylidene])bis(naphthalen-2-olate), *Acta Cryst E* 71 (2015) o351–o352.
- [13] K. Ogawa, J. Harada, Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines, *J. Mol. Struct.* 647 (2003) 211–216.
- [14] K.H. Reddy, P.S. Reddy, P.R. Babu, Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline, *Transition Met. Chem.* 25 (2000) 505–510.
- [15] S. Sreedaran, K. Bharathi, A. Rahiman, K. Rajesh, G. Nirmala, V. Narayanan, Synthesis, spectral, magnetic, electrochemical and catalytic studies of cyclam-based copper(II) and nickel(II) complexes—effect of N-substitution, *J. Coord. Chem.* 61 (2008) 3594–3609.
- [16] A. Allam, I. Dechamps-Olivier, J.B. Behr, L. Dupont, R. Plantier-Royon, Thermodynamic, spectroscopic studies and catechol oxidase activity of copper (II) complexes with amphiphilic d-galacturonic acid derived ligands, *Inorg. Chim. Acta.* 366 (2011) 310–319.
- [17] A. Djedouani, F. Abridgach, M. Khoutoul, A. Mohamadou, A. Bendaas, A. Oussaid, R. Touzani, Catecholase activity investigations using in situ copper complexes containing schiff base derivatives with a theoretical calculation, *Orient. J. Chem.* 31 (2015) 97–105.
- [18] A. Mouadili, F.F. Al-blewi, N. Rezki, M. Messali, A. El Ouafi, R. Touzani, Biomimetic catecholase studies: using in-situ prepared complexes by 1,2,4-triazole schiff bases and different metal salts, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 2392–2399.
- [19] A. Mouadili, I. Lakehal, A. Takfaoui, F. Halaimia, H. Nacer, M.L. Hamlaoui, B. Hammouti, M. Messali, R.J. Touzani, Air Oxidation of catechol by in-situ copper (II) complexes with ligands containing benzyl groups, *Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 715–722.
- [20] A. Zerrouki, R. Touzani, S. El Kadiri, Synthesis of new derivatizedpyrazole based ligands and Theircatecholase activity studies, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 459–464.
- [21] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. DeCaro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 381–390.
- [22] (a) G.M. Sheldrick, SHELX97 – Program for Crystal Structure Analysis, 1998 (Release 97 2), Göttingen; (b) Bruker-AXS, SAINT and SADABS, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, 2009. W1.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (2009).
- [25] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [27] G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081–6090.
- [28] L. Calero, A. Vega, A.M. Garcia, E. Spodine, J. Manzur, Oxidation and catalytic properties of a binuclear copper(II) complex with a meta-xylyl spacer ligand, *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (2003) 85–88.
- [29] S. Özkar, D. Ülkü, L.T. Yildirim, N. Biricik, B. Gümgüm, Crystal and molecular structure of bis(acetylacetonate)ethylenediamine: intramolecular ionic hydrogen bonding in solid state, *J. Mol. Struct.* 688 (2004) 207–211.
- [30] M. Gavranic, B. Kaitner, E. Mestrovic, Intramolecular N–H...O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl) and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthalimine, *J. Chem. Crystallogr.* 26 (1996) 23–28.
- [31] H.H. Freedman, Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2900–2905.
- [32] S.F. Tan, K.P. Ang, H.L. Jatchandran, Synthesis and characterisation of copper(II), nickel(II) and palladium(II) complexes of some schiff bases of dehydroacetic acid, *Trans. Met. Chem.* 9 (1984) 390–395.
- [33] O. Carugo, C.B. Castellani, M. Rizzi, Influence of the complexation of copper(II) on the structure and reactivity of 4-hydroxy-6-methyl-3-[3-dimethylaminoacryloyl]-2H-pyran-2-one, *Polyhedron* 9 (1990) 2061–2069.
- [34] S.M. Emam, A.S. El-Tabl, H.M. Ahmed, E.A. Emad, Synthesis, structural characterization, electrochemical and biological studies on divalent metal chelates of a new ligand derived from pharmaceutical preservative, dehydroacetic acid, with 1,4-diaminobenzene, *Arab J Chem* 10 (2017) s3816–s3825.
- [35] A. Djedouani, S. Boufas, M. Allain, G. Bouet, M. Khan, Zwitterionic 6-methyl-2-oxo-3-[1-(ureidoiminio)ethyl]-2H-pyran-4-olatemonohydrate, *Acta Cryst E* 71 (2008) o1785.
- [36] G. Wojciechowski, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, W. Schilf, P. Przybylski, B. Brzezinski, Crystal structure of Schiff base derivative of 2,2'-dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyde with n-butylamine, *J. Mol. Struct.* 650 (2003) 191–199.
- [37] C.R. Girija, N.S. Begum, 1-Dimethylamino-3-dimethyliminio-2-(p-methoxyphenyl)prop-1-ene perchlorate, *Acta Crystallogr. E* 60 (2004) o535–o536.
- [38] C.R. Girija, N.S. Begum, M.A. Sridhar, N.K. Lokanath, J.S. Prasad, 1-Dimethylamino-3-dimethyliminio-1-phenylprop-1-ene perchlorate, *Acta Crystallogr. E* 60 (2004) o586–o588.
- [39] A. Salhin, A.R. Norfarhah, I.A. Rahman, 1-[(Bromomethyl)methylene]-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine, *Acta Crystallogr. E* 65 (2009) o1221–o1222.
- [40] B.T. Gowda, S. Foro, H. Fuess, N-(4-Chlorophenyl)acetamide, *Acta Crystallogr.*

- E63 (2007) o3392.
- [41] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1987) S1–S19.
- [42] H. Petek, Ç. Albayrak, E. Açar, H. Kalkan, (Z)-6-[(2-Fluorophenyliminio)methylene]-2,3-dihydroxyphenolate, *Acta Crystallogr. E62* (2006) 3685–3687.
- [43] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555–1573.
- [44] L. Huang, D.B. Chen, D. Qiu, B. Zhao, (E)-2,4-Dichloro-6-[(2-hydroxyethyliminio)methyl]phenolate, *Acta Crystallogr. E62* (2006) o5239–o5240.
- [45] E. Temel, Ç. Albayrak, O. Büyükgüngör, M. Odabaşoğlu, Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolyliminio)methyl]phenolate 0.07-hydrate, *Acta Crystallogr. E62* (2006) o4484–o4486.
- [46] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. Mckinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer*, Version 3.0, University of Western Australia, 2012.
- [47] M. El Kodadi, F. Malek, R. Touzani, A. Ramdani, Synthesis of new tripodal ligand 5-(bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-ylmethyl)amino)pentan-1-ol, catecholase activities studies of three functional tripodalpyrazolyl N-donor ligands, with different copper (II) salts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 966–969.
- [48] I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, Synthesis of new tripodal ligand: N,N-bis[(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methyl]benzylamine. Catecholase activity of two series of tripodal ligands with some copper (II) salts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 707–712.
- [49] N. Boussalah, R. Touzani, I. Bouabdallah, S. El Kadiri, S. Ghalem, Synthesis, structure and catalytic properties of tripodal amino-acid derivatizedpyrazole-based ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 306 (2009) 113–117.
- [50] A. Mouadili, S. Chtita, A. El Ouafi, M. Bouachrine, A. Zarrouk, R. Touzani, Biomimetic catecholase activities by prepared in-situ complexes: development of a quantitative, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 210–221.
- [51] R. Boyaala, R. El Ati, M. Khoutoul, M. El Kodadi, R. Touzani, B. Hammouti, Biomimetic oxidation of catechol employing complexes formed in situ with heterocyclic ligands and different copper(II) salts, *J. Iran. Chem. Soc.* 15 (2018) 85–92.
- [52] S. Thabti, A. Djedouani, S. Rahmouni, R. Touzani, A. Bendaas, H. Mousser, Synthesis, X-ray crystal structures and catecholase activity investigation of new chalcone ligands, *J. Mol. Struct.* 1102 (2015) 295–301.
- [53] Z. Bouanane, M. Bounekhel, M. Elkolli, F. Abridach, M. Khoutoul, R. Bouyala, R. Touzani, A. Hellal, Synthesis, structural, catecholase, tyrosinase and DFT studies of Pyrazoloquinoline derivatives, *J. Mol. Struct.* 1139 (2017) 238–246.