

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



Université Ferhat Abbas Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée Par:

M^{me}. Amel GHAMES

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en science

Spécialité: Génie des Procédés

Option: Génie Electrochimique

Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique des dérivés du 4,4'-diaminobibenzyl et de leurs complexes métalliques

Soutenu à Sétif le: 21/ 12 / 2017

Devant le Jury composé de:

Président:	M ^r . A. ZOUAOUI	Professeur à l'université Ferhat Abbas. Sétif 1
Examineurs:	M ^r . L. TELLI	Professeur à l'université Mohamed Boudiaf. M'Sila
	M ^r . Ch. MOKRANI	MCA à l'université Mohamed Boudiaf. M'Sila
	M ^r . A. BAHLOUL	MCA à l'université Bachir Ibrahimi B.B.A
Rapporteur:	M ^r . T. DOUADI	Professeur à l'université Ferhat Abbas. Sétif 1
Co-Rapporteur :	M ^r . L. SIBOUS	Professeur à l'université Ferhat Abbas. Sétif 1

Année universitaire 2017/2018

Dédicaces

*Grâce à Dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui
m'a éclairé vers le bon chemin,
que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce mémoire à
Mes très chers Parents,
Vous qui avez toujours cru en moi et su me redonner
confiance lorsque la motivation n'était plus
au rendez-vous.*

*Acceptez ce travail comme le
témoignage de mon profond amour et mon attachement
indéfectible*

A ma soeur et mes Frères

A mon époux

A mes chères enfants : Youcef, Marouane et Israa.

*A tous mes collègues et mes amis en témoignage de l'amitié qui
nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons
passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une
vie pleine de santé et de bonheur.*

Je dédie ce modeste travail

A

« Tout ceux qui croient à la beauté de leurs rêves »

AMEL

Remerciements

J'adresse en premier lieu mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur **T.DOUADI**, pour avoir initié et dirigé ce présent travail. Sa confiance, son soutien, sa disponibilité sans limite et ses conseils avisés m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. J'ai eu énormément de plaisir à travailler sous sa tutelle. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il m'a accordé tout au long de ces années.

Ces travaux de recherche ont été effectués au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'université Ferhat ABBAS-Sétif 1, sous la direction du Professeur **S. CHAFAA**. A ce titre, je tiens à le remercier pour m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de son groupe de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien cette thèse. Je remercie également tous les membres et les thésards du laboratoire pour leur soutien et leur bonne humeur.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon Co-encadreur Monsieur le Professeur **L. SIBOUS**, pour ses nombreux conseils. Ses avis et recommandations toujours avisés, ont fortement contribué à l'aboutissement de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, Monsieur le Professeur **A. ZOUAOUI**, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur **L. TELLI**, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf. M'Sila, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Il m'est aussi agréable de remercier vivement Monsieur **Ch. MOKRANI**, Maitre de conférences à l'Université Mohamed Boudiaf. M'Sila, pour avoir accepté de bien vouloir examiner ce travail malgré ses diverses préoccupations.

Je exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Monsieur **A. BAHLOUL** Maitre de conférences à Université Bachir Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, d'avoir bien accepté de participer à la commission d'examen.

*J*e souhaite également exprimer ma reconnaissance aux personnes qui m'ont apportées des appuis scientifiques, qu'il s'agisse de conseils ou d'informations, je pense notamment à: **D. HAFFAR, S. ISSAADI, D. DAOUD et S. BENABID.**

*M*erci également à Monsieur **H. BELHADJ**, maitre de conférences à l'université Ferhat Abbas Sétif-2-, pour m'avoir facilité l'accès au laboratoire de microbiologie appliquée du professeur **D. HARZALLAH** pour son aide précieuse, ses conseils, et au temps qu'il m'a consacré pour la réalisation des analyses biologiques. Qu'ils trouvent ici, ma profonde gratitude.

*J*e ne saurais que trop remercier Ma famille, pour leurs encouragements et leur soutien permanent.

*E*nfin, que toutes les personnes qui y ont contribué de près ou de loin trouvent ici ma sincère reconnaissance et mes remerciements.



Merci à toutes et à tous....

Abréviations et Symboles

CCM Chromatographie sur couche mince

IR Spectroscopie Infrarouge

UV-Vis Spectroscopie Ultraviolette-visible

RMN ^1H Résonance Magnétique Nucléaire du proton

DSC Analyse Calorimétrique Différentielle

ATD Analyse Thermique Différentielle

ATG Analyse Thermogravimétrique

RX Diffraction des Rayons X

ϵ Coefficient d'Extinction Molaire.

λ_{max} Longueur d'onde maximale d'absorption

ppm Partie par million

δ Déplacement chimique

S, t, q, m Singulet, triplet, quadruplet, multiplet

Inh Inhibiteur de la corrosion

B Champ magnétique

q La charge

ECS Electrode au calomel saturé

I_{corr} Densité de courant de corrosion

SIE Spectroscopie d'impédance électrochimique

E_{corr} Potentiel de corrosion

ba, bc	Pentes de Tafel respectivement anodique et cathodique
θ	Taux de recouvrement
$\eta\%$	Efficacité inhibitrice
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
C_{dc}	Capacité de la double couche
$Re(Z)$, $Im(Z)$	parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire
MEB	Microscopie à balayage électronique
CEE	Circuit électrique équivalent
DFT	Density Functional Theory.
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
E_{LUMO}	Energie de la première orbitale moléculaire occupée
E_{HOMO}	Energie de la première orbitale moléculaire inoccupée
OM	Orbital moléculaire
$f(r)$	Fonction de Fukui
$s(r)$	Mollesse locale
DO	Densité optique
PDA	Potato Dextrose Agar
MH	Muller-Hinton
ATCC	American type culture collection





Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I **Généralités et Rappels bibliographiques**

I.1. Généralités sur les ligands base de Schiff et les complexes métalliques.....	05
I.1.1. Les ligands bases de Schiff.....	05
I.1.2. Les complexes de coordination.....	06
I.1.3. Les métaux de transition	07
I.2. Quelques domaines d'application des bases de <i>Schiff</i> et de leurs complexes isolés à l'état solide	08
I.2.1. La corrosion.....	08
I.2.1.1. Définition.....	08
I.2.2. Inhibiteurs de la corrosion	08
I.2.3. Types de corrosion	9
I.2.3.1. Corrosion chimique.....	9
I.2.3.2. Corrosion électrochimique	9
I.2.3.3. Corrosion bactérienne ou biologique (bio-corrosion).....	10
I.2.3.4. Corrosion-érosion	10
I.2.4. Aspect électrochimique de la corrosion.....	10
I.2.4. 1. Réactions électrochimiques de la corrosion.....	10
I.2.4. 2. Corrosion de l'acier en milieu chloruré.....	11
I.2.5. Morphologies de la corrosion	12
I.2.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	12
I.2.5. 2. Corrosion localisée.....	12
I.2.5.2.a. Corrosion par piqûres.....	13
I.2.5. 2. b. Corrosion galvanique	13
I.2.5. 2. c. Corrosion caverneuse.....	14
I.2.5. 2. d. Corrosion intergranulaire (ou intercristalline).....	14
I.2.5. 2. e. Corrosion sélective	14
I.2. 6. Cas particuliers de fissure sous contrainte.....	14

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

I.2. 6. 1. Corrosion sous contrainte.....	14
I.2. 6. 2. Corrosion-érosion	15
I.2. 6. 3. Corrosion-cavitation.....	15
I.2. 6. 4. Fragilisation par l'hydrogène.....	15
I. 2.7. Facteurs influençant la corrosion	15
I. 2.7.1. Facteurs liés au milieu.....	15
I. 2.7.1.a. Teneur en dioxygène dissous.....	15
I. 2.7.1.b. Influence de la température.....	16
I. 2.7.1. c. Influence du pH : Diagramme de Pourbaix E-pH.....	16
I.2. 8. Protection contre la corrosion.....	16
I.2.8.1. Protection par revêtements.....	17
I.2.8.1.a. Revêtements métalliques.....	17
I.2.8.1.b. Revêtements organiques.....	18
I.2.8.2. Protection électrochimique.....	18
I.2.8.2.1. Protection cathodique.....	18
I.2.8.2.2. Protection anodique.....	19
I.2.9. Protection par les inhibiteurs de corrosion	19
I.2.9.1. Historique.....	19
I.2.9.2. Critères de choix des inhibiteurs.....	20
I.2.9.3. Classification des inhibiteurs.....	20
I.2.9.4. Nature chimique des inhibiteurs	21
I.2.9.4. a. Les inhibiteurs minéraux.....	21
I.2.9.4. b. Inhibiteurs anodiques.....	21
I.2.9.4. c. Inhibiteurs cathodiques.....	22
I.2.9.4. d. Inhibiteurs organiques.....	23
I.2.9.4. e. Inhibiteurs mixtes.....	23
I.2.9.5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide.....	24
I.2.10. Adsorption des inhibiteurs.....	24
I. 2.10. a. Adsorption physique ou physisorption.....	24
I.2.10. b. Adsorption chimique ou chimisorption.....	25
I.2.11. Isothermes d'adsorption.....	26
I.2.11. a. Isotherme de Langmuir	26
I.2.11.b. Isotherme de Temkin.....	27
I.2.11. c. Isotherme de Frumkin.....	27

I.3. Généralités sur l'activité biologique des bases de Schiff et des complexes métalliques.....	28
I.3.1. Introduction.....	29
I.3.2. Les micro-organismes.....	29
I.3.3. Infections bactériennes.....	30
I.3.4. Antibiotiques et résistance microbienne.....	32
I.3.4. 1. Antibiotiques.....	32
I.3.4.1.a. Antibiotiques classiques et leurs cibles dans des cellules bactériennes.....	33
I.3.4.2. Résistance aux antibiotiques	34
I.3.4.3. Mécanismes de résistance.....	34
I.3.5. Les antifongiques.....	35
I.3.5. 1. Champignons et infections fongiques	36
I.3.5.2. Résistance aux antifongiques	37
I.3.6. Méthodes d'étude sur milieu solide.....	38
I. 4. Rappels bibliographiques.....	40
I.4.1/A. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et de leurs complexes métalliques.....	40
I.4.2/B. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	48
I.4.3/C. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques utilisés comme agents antibactériens et antifongiques.....	55
I.5. Conclusion.....	59
Références bibliographiques.....	60

Chapitre II

Méthodes d'études et conditions expérimentales

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyse.....	66
II.1.1. La chromatographie sur couche mince (CCM)	66
II.1.2. Méthodes de mesure du point de fusion : Banc Kofler.....	66
II.1.3.L'analyse élémentaire	66
II.1.4. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	67
II.1.5. La spectroscopie d'absorption UV-Visible	67
II.1.6. La spectroscopie d'absorption Infra Rouge.....	67
II.1.7. La spectrométrie de masse	68
II.1.8. Analyse thermiques	68

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

II.1.9. La diffraction des rayons X (RX).....	69
II.2. Techniques électrochimiques.....	70
II.2.1. Méthode électrochimique stationnaire.....	70
II.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	71
II.2.1.2. Courbes de polarisation.....	71
II.2.1. 2. 1. Types de courbes de polarisation.....	72
II.2.1. 2. 2. Méthode de la résistance de polarisation.....	74
II.2.2. Techniques non stationnaires (transitoires).....	75
II.2.2.1. La méthode à balayage en potentiels: la voltamétrie cyclique.....	75
II.2.2.2. Méthode électrochimique transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	75
II.2.2.2.1. Principe.....	75
II.2.2.2.2. Circuit électrique équivalent.....	77
II.2.2.2.3. Analyse d'un spectre d'impédance.....	78
II.3. La gravimétrie.....	78
II. 4. Analyses de surface	79
II. 4. 1. La microscopie à balayage électronique (MEB).....	79
II.5. Conditions expérimentales.....	81
Références bibliographiques.....	87

Chapitre III Synthèse, caractérisation et étude anticorrosive et biologique des bases de Schiff L1 et L2.

III.1. Synthèse, caractérisation physico-chimique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques.....	88
III.1.1. Synthèse des ligands L1 et L2.....	88
III.1.1.1. Mode opératoire de synthèse.....	89
III.1.1.2. Propriétés des ligands synthétisés.....	91
III.1.1.3. Caractérisation des ligands L1 et L2.....	92
III.1.1.4. Discussion des résultats de l'étude spectroscopique et thermique des ligands L1 et L2 ..	98
III.1.1.4. 1. Résonance magnétique nucléaire du proton.....	98

III.1.1.4. 2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	99
III.1.1.4. 3. L'Analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle (ATD et ATG)	99
III.1.1.4. 4. Spectroscopie de masse.....	100
III.1.2. Synthèse des complexes métalliques.....	100
III.1.2.1. Mode opératoire.....	100
III.1.2.2. Propriétés des complexes synthétisés.....	101
III.1.2.3. Caractérisation des complexes de Cu (II), Co(II), Ni(II) et Fe(II).....	103
III.1.2.4. Discussion des résultats de l'étude spectrale des complexes.....	105
III.1.2.4. 1.Spectroscopie infrarouge.....	105
III.1.2.4. 2.Ultra-violet UV vis (DMSO)	106
III.2. Étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur des ligands bases de Schiff L1 et L2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M.....	107
III.2.1. Etude expérimentale.....	108
III.2.1.1. Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice.....	108
III.2.1.1.1. Les mesures de la perte de poids (la gravimétrie).....	108
III.2.1. 2. Etude électrochimique.....	111
III.2.1.2. 1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique).....	112
III.2.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	116
III.2.1.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques.....	122
III.2.1.4. Isotherme d'adsorption.....	123
III. 2.1.5. Effet de la température.....	129
III.2. 1.5.1. Paramètres thermodynamiques d'activation.....	134
III.2.1.6. Analyse de surface par MEB.....	138
III.2.2. Etude théorique.....	139
III.2.2. 1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	140
III.2.2.1.1. Structure de géométrie d'équilibre.....	141

III.2.2.2. Les descripteurs de la DFT conceptuelle	143
III.2.2.2.1. Descripteurs globales	143
III.2.2.2.1.a. Evaluation théorique.....	146
III.2.2.2.1.b. Corrélation entre le niveau d'énergie (OMF) et l'efficacité d'inhibition.....	152
III.2.2.2.1.c. Corrélation entre la densité électronique et l'efficacité de l'inhibition.....	156
III.2.2.2.1.d. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM).....	157
III.2.2. 2.2. Descripteurs locales.....	159
III.3. Activité biologique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques.....	165
III.3.1.Evaluation des propriétés antibactériennes et antifongiques des composés synthétisés.....	166
III.3.2. Résultat de l'antibiogramme (diamètres des zones d'inhibition).....	167
III.3.3. Discussion.....	169
III.4. Conclusion.....	173
Références bibliographiques.....	174

Chapitre IV Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique d'un polymère azoïque.

IV.1. Introduction	183
IV.1.1. Polymérisation par couplage oxydant des diamines aromatiques primaire.....	184
IV.1.2. Synthèse et caractérisation du polymère azoïque : Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD).....	188
IV.1.2.1. Discussion des résultats.....	190
IV.1.3. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal	190
IV.1.3. 1. Rappel sur la diffraction des Rayons X.....	191
IV.1.3.2. Enregistrement des intensités.....	192
IV.1. 3. 3. Description de la structure.....	195
IV.1. 4. Etude électrochimique.....	197
IV.2. Etude expérimentale de l'effet inhibiteur d'un nouveau polymère azoïque sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M.....	200
IV.2.1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice.....	200
IV.2. 1.1. Etude gravimétrique	200

IV.2. 1.2. Etude électrochimique stationnaire.....	203
IV.2. 1.3. Etude électrochimique transitoire (SIE).....	206
IV.2. 1.4. Effet de la température.....	208
IV.2. 1.5. Isotherme d'adsorption.....	210
IV.2. 1.6. Examen de la surface par MEB.....	213
IV.2.2. Etude théorique.....	214
IV.2.2.1. Calculs de chimie quantique.....	214
IV. 2.2.2. Descripteurs locales.....	220
IV. 3. Activité biologique du polymère azoïque par la méthode de diffusion de disque.....	222
V.3.1. Résultat de l'antibiogramme (diamètres des zones d'inhibition du composé préparé).....	223
IV.4. Conclusion.....	226
Références bibliographiques.....	227
Conclusion générale et perspectives.....	234
Annexe	
Publication	
Résumé	

Introduction générale

Les composés organiques ont suscité un intérêt croissant en raison de leur caractère mixte et souple, de leur comportement de coordination polyvalent et de la compréhension des processus moléculaires [1,2]. Les bases de Schiff sont quelques-uns des composés organiques les plus largement utilisés dans la chimie et la biologie, en raison de leur synthèse facile et de leurs nombreuses applications étendues dans différents domaines, y compris dans le développement de la chimie de coordination [3], dans l'industrie pharmacologique [4], en catalyse [5], comme agent anti-corrosion [6]...etc. Au cours des dernières années, les complexes métalliques des bases de Schiff avec différentes structures électroniques ont attiré une attention considérable en raison de leurs remarquables activités antibactériennes, antifongiques et antitumorales [7-9]. Des travaux de recherche ont révélé que certains médicaments présentaient une activité accrue, lorsqu'ils étaient administrés sous forme de complexes métalliques plutôt que comme composés organiques [10-14]. Une application intéressante des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'acier doux et de manière similaire le cuivre, le zinc et l'aluminium a été observée [15]. De nombreux inhibiteurs commerciaux comprennent des aldéhydes ou des amines, mais vraisemblablement en raison des liaisons $-C=N-$, les bases de Schiff fonctionnent plus efficacement dans de nombreux cas et ont été jugées plus efficaces par inhibition que leurs constituants carbonyles et amines [16, 17].

La chimie théorique, y compris les calculs chimiques quantiques ont confirmé être un outil très puissant pour expliquer la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice des composés organiques [18, 19]. De ce fait, notre travail de thèse a pour objectif, dans un premier temps, la synthèse d'une nouvelle série de composés organiques à savoir, le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylethanediiimine (L1), le 4,4'-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenylethanediiimine (L2) et le Poly[1.1'-bis(1-azobenzyl)diphenyle] (PAD). Les deux ligands bases de Schiff (L1) et (L2) ont été utilisés pour coordonner les chlorures de Cu(II), Co(II), Ni(II) et de Fe(II) pour donner des complexes métalliques. Tous les composés ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et électroniques (IR, UV-Vis, RMN¹H, analyse élémentaire, spectroscopie de masse, ATD, ATG, DSC et Rayons X). En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à étudier le pouvoir inhibiteur de ces produits organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

X38 en milieu acide chlorhydrique 1M en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs chimiques computationnels par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Une étude antibactérienne et antifongique vis-à-vis de treize souches de bactéries et de trois champignons a été effectuée sur ces composés par la méthode des disques.

Ce mémoire de doctorat, organisé en quatre chapitres décrits ci-dessous, résume les travaux réalisés dans le laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC).

En effet, après une introduction générale visant les objectifs et le but du travail réalisé,

- **Le premier chapitre** donne un aperçu général sur les amines, les bases de Schiff et les complexes de métaux de transition, passant en revue les différents domaines d'applications allant de la corrosion à la biologie (activité antibactérienne et antifongique), ainsi qu'une mise au point bibliographique sur les principaux travaux liés à la synthèse chimique des ligands bases de Schiff et des complexes, et à leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion, agents antibactériens et antifongiques.
- **Le deuxième chapitre** a pour but de présenter les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et de surface, et les techniques électrochimiques ainsi que les conditions et dispositifs expérimentaux mises en œuvre au cours de ce travail.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans deux chapitres :

- **Le troisième chapitre** s'articule autour de deux parties : La première partie est réservée à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff (L1) et (L2) et de leurs complexes vis-à-vis des métaux de transition, par les méthodes d'analyses physico-chimiques. La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de ces bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant différentes techniques stationnaires et transitoires. Ces bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont été évalués pour leurs propriétés biologiques par dépistage antimicrobien et antifongique *in vitro*.
- **Le quatrième chapitre** est consacré dans un premier temps, à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau polymère azoïque : le Poly [1,1'-bis(1-azobenzyl)]

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

diphényle] (PAD) par les méthodes d'analyses physico-chimiques et électrochimiques. La structure du composé azoïque a été caractérisée par les rayons X. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale et théorique de son pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X38 en milieu acide chlorhydrique 1M, suivi d'une valorisation de son pouvoir antibactérien et antifongique.

- Une conclusion générale viendra enfin clore l'ensemble du travail réalisé, mettant en exergue les résultats les plus importants tout en évoquant quelques perspectives de développement à venir.

Références bibliographiques

- [1] G. Puhilbhai, S. Vasudhevan, R.S. Kutti, G. Rajago, *Spectrochim. Acta, Part A*. 72 (2009) 687.
- [2] P. Comba, M. Kerscher, Y.D. Lampeka, L.L. Lotzbeyer, H. Prizkow, L.V. Tsymbal, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3387-3389.
- [3] M. Khalil, E. Ismail, G. Mohamed, E. Zayed, A. Badr, *Open J. Inorg. Chem.* 2 (2012) 13- 21.
- [4] H. Temel, Ü. Cakir, H.I. gras, M. Sekerci, *Journal of Coord. Chem.* 56 (2003) 943- 951.
- [5] Y. Liang, B. SU, I. Zhao, W. Sun, *Synthesis Communications*. 34 (2004) 3235- 3242.
- [6] Y.B. Zemedede, S.A. Kumar, *International Journal of Chem. Tech Research*. 7 (2015) 279-286.
- [7] S.M. Abu-El-Wafa, N.A. El-Wakiel, R.M. Issa, R.A. Mansour, *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 683-694.
- [8] S.H. Etaiw, D.M. Abd El-Aziz, E.H. Abd El-Zaher, E.A. Ali, *Spectrochim. Acta A*. 79 (2011) 1331-1337.
- [9] J.I. Ueda, N. Takai, Y. Shiazue, *Arch. Biochem. Biophys.* 357 (1998) 231-239.
- [10] R.K. Agarwal, P. Garg, H. Agarwal, S. Chandra, *Inorg. Met.-Org. Chem. Nano-Met. Chem.* 27 (1997) 251-268.
- [11] S.Y. Yu, S.X. Wang, Q.H. Luo, L.F. Wang, *Polyhedron*. 12(1993) 1097-1099.

- [12] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gus, *Europ. J. Med. Chem.* 53 (2012) 168–175.
- [13] S. Sobha, R. Mahalakshmi, N. Raman, *Spectrochim. Acta A.* 92 (2012) 175-183.
- [14] S. Rekha, K.R. Nagasundara, *Indian Journal of Chemistry.* 45 (2006) 2421-2425.
- [15] A.M. Nassar, A.M. Hassan, M.A. Shoeib , A.N. El kmash , *J Bio Tribo Corros.* (2015) 1-16.
- [16] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [17] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484–1488.
- [18] G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [19] V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D’Elia, *Corros. Sci.* 79 (2014) 108–118.



Généralités et rappels bibliographiques

Dans ce premier chapitre, nous évoquerons des notions théoriques sur les amines, les bases de Schiff et les complexes métalliques, leur utilité en tant qu'inhibiteurs de corrosion et en tant qu'agents antibactériens et antifongiques, ainsi qu'une mise au point bibliographique sur les principaux travaux et les études concernant la synthèse chimique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes avec les ions de métaux de transition précisément le Cu, Co, Ni et Fe, Suivi de leurs différentes applications dans le domaine de la corrosion et de la biologie.

I.1. Généralités sur les ligands base de Schiff et les complexes métalliques

I.1.1. Les ligands bases de Schiff

Les amines ont été découvertes par le chercheur Charles Adolphe Wurtz vers l'année 1850, elles furent initialement appelées Alcaloïde artificiels et sont des composés organiques azotés [1]. Les premières synthèses de ce type de composés « imine » ont été réalisées en 1864 par Schiff [2]. Les bases de Schiff obtenues à partir des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisables [3]. Alors que celles des aldéhydes aromatiques exhibent des effets mésomères induisant une meilleure stabilité [4]. La figure I.1 illustre à titre d'exemple le mécanisme de la réaction de synthèse des bases de Schiff dans le cas général [5]. Elles sont obtenues par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau [6]. La synthèse des bases de Schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique et souvent sous reflux.

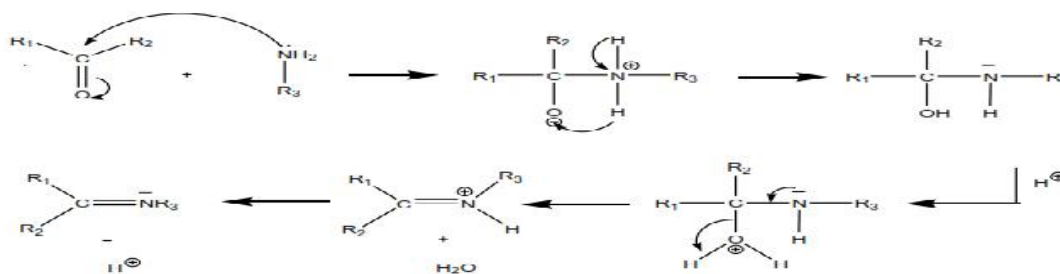


Figure I.1: Réaction de formation d'une base de Schiff [6].

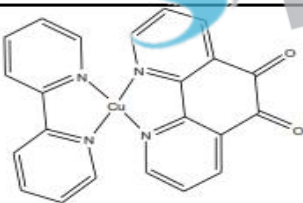
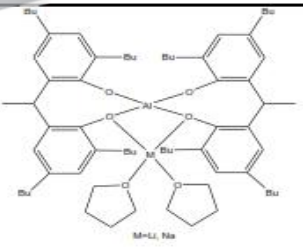
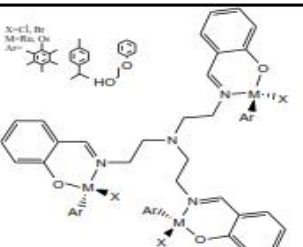
Les ligands (coordonat) sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases, mais certains coordonnats possèdent des orbitales vacantes susceptibles d'accepter un transfert

électronique du métal vers le ligand. De tels ligands sont alors bidentates, tridentates, quadridentates ou multidentates. Le nombre d'atomes donneurs liés à l'ion métallique définit le nombre de coordination de l'atome métallique central.

I.1.2. Les complexes de coordination

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. De nombreux composés contenant des métaux, en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

Tableau I.1: Exemple des complexes mononucléaires.

Monométallique ¹	Bimétallique ²	Trimétallique ³
		

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant, mais il est très difficile de prévoir à priori cette stabilité, car elle dépend de plusieurs facteurs (Figure I.2).

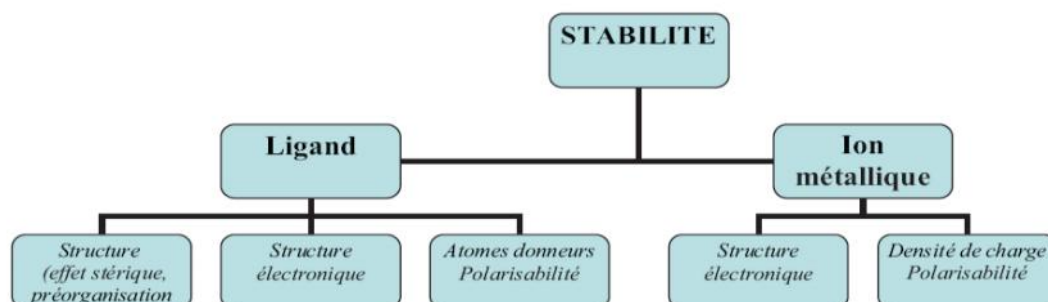


Figure I.2: Principaux facteurs influant sur la stabilité des complexes.

I.1.3. Les métaux de transition

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cobalt (Co), le Nickel (Ni) et le Fer (Fe) sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes base de Schiff [7], dans ce contexte on a choisi les éléments suivants dans le but de confronter nos résultats avec ceux de la littérature.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques des différents métaux de transition utilisés :

Métaux	Cu	Co	Fe	Ni
Numéro atomique	29	27	26	28
Configuration électronique	3d ⁹ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁸ 4s ²
Rayon atomique (⁰ A)	1.29	1.67	1,56	1,62
Point de fusion (⁰ K)	1084	1495	1811	1455
Point d'ébullition (⁰ K)	2562	3200	3134	3186
E ⁰ M ⁿ⁺ /M (V/ENH)	+0.522 V (Cu ⁺ /Cu) +0.345 V (Cu ²⁺ /Cu)	- 0.28 V (Co ²⁺ /Co) +1.84 V (Co ³⁺ /Co ²⁺)	- 0,44	- 0,25
Structure	C	Hexagonal	C.C	C.F.C

I.2. Quelques domaines d'application des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques

L'engouement sans cesse grandissant suscité par ces ligands et par leurs complexes métalliques se justifie par ailleurs, par le nombre et la diversité de leurs domaines d'application. Nous évoquerons dans ce qui suit, quelques uns de ces domaines.

I.2. 1. La corrosion

I.2. 1. 1. Définition

La corrosion peut être définie comme étant la dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence de son milieu environnant [8]. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers, qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [9,10]. Le coût de la corrosion et l'anti-corrosion est estimé à 2% du produit brut mondial. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux du matériau, formes 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 en utilisant des inhibiteurs de corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue [11,12].

I. 2. 2. Inhibiteurs de la corrosion

Conformément à la définition donnée par l'Association Nationale de l'Ingénierie de Corrosion (NACE) « un inhibiteur de corrosion est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminue la vitesse de la réaction d'oxydation du métal dans son environnement » (NACE, 1965). La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte [13]. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente [14], ou une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection comme la protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, l'addition d'un revêtement de surface tel que la peinture, la graisse et l'huile, etc. Il doit être non toxique, pas cher et disponible [15]. Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [16]:

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et leurs principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- Soit à partir du domaine d'applications.

I.2.3. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou biologique.

I.2.3. 1. Corrosion chimique

C'est la corrosion sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant c'est à dire en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée [17]. La corrosion chimique est souvent accompagnée par un phénomène électrochimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [18].

I. 2.3. 2. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion par transfert d'électrons en présence d'un électrolyte entre les sites anodiques et cathodiques du métal. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction entre un métal en contact d'un électrolyte.

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le liquide (gradients de concentrations d'ions ou de gaz dissous) ou dans le métal (inclusions d'impuretés précipitées) permettant la formation de piles (zones de cathode et zones d'anodes) avec circulation d'un courant électrique entre les deux [19].

I.2.3. 3. Corrosion bactérienne ou biologique (bio-corrosion)

La biocorrosion est l'influence des microorganismes sur les cinétiques des processus de corrosion des métaux [18] par :

➤ Formation d'un bio-film en surface

You are using the evaluation version of PDFelement. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- Modification du milieu par l'action de bactéries.



Figure I.3: Colonie de *Desulfovibrio vulgaris* sur acier inoxydable.

I.2.3. 4. Corrosion-érosion

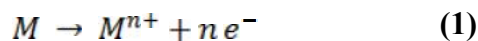
C'est l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'une abrasion mécanique de matière qui a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

I.2.4. Aspect électrochimique de la corrosion

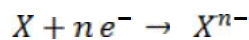
I.2.4. 1. Réactions électrochimiques de la corrosion

La corrosion humide d'un métal est un processus dont la réaction de base est une oxydoréduction électrochimique, entre le métal et un agent oxydant de son environnement. Cette réaction se compose simultanément :

➤ D'une réaction partielle anodique qui se traduit par un courant anodique I_a : C'est l'oxydation du métal.



➤ D'une réaction partielle cathodique qui se traduit par un courant cathodique I_c : C'est la réduction de l'oxydant.



La corrosion humide se manifeste lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le liquide ou dans le métal permettant la formation de piles (zones de cathode et zones d'anodes) avec circulation d'un courant électrique entre les deux.

Les hétérogénéités dans le métal peuvent être des inclusions d'impuretés précipitées.

Dans le liquide elles peuvent être des gradients de concentrations d'ions ou de gaz dissous [17].

Les réactions de réduction qui sont les plus susceptibles de se produire en milieu aqueux sont celles de la réduction de l'oxygène dissous (2) et (3) ou du dégagement d'hydrogène (4) et (5):

You are using the evaluation version of PDF Element. Please purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- Milieu oxygéné acide $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ (2)
- Milieu oxygéné alcalin $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 HO^-$ (3)
- Milieu anoxique acide $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ (4)
- Milieu anoxique alcalin $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 HO^-$ (5)

La figure I.4 illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

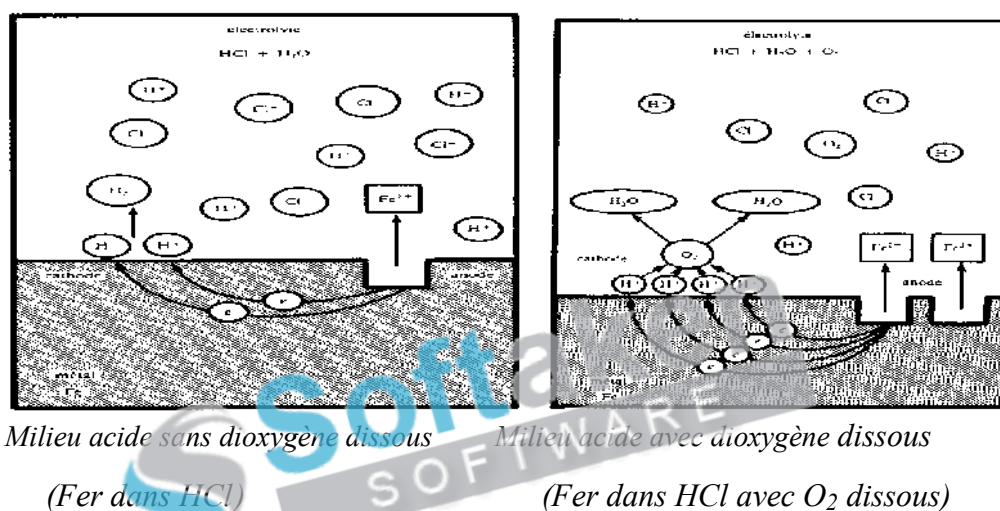


Figure I.4: Processus cathodique et anodique constituant le phénomène de la corrosion.

I.2.4.1.1. Corrosion de l'acier en milieu chloruré

Les principaux composés formés dépendent des rapports $R = [Fe^{2+}] / [HO^-]$ et $R' = [Cl^-] / [HO^-]$; ils sont reportés dans la figure I.5.

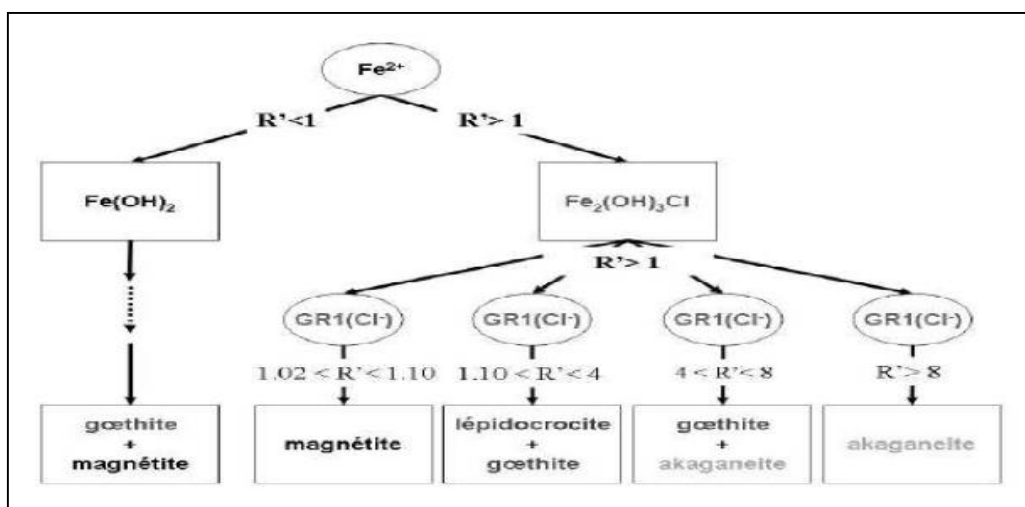


Figure I.5 : Schéma de synthèse des composés susceptibles d'apparaître au cours du processus d'oxydation du fer en présence du chlore [18,20].

I.2.5. Morphologies de la corrosion

I.2.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Dans cette forme de corrosion, le métal est attaqué sur toute sa surface et avec la même vitesse de corrosion; les sites anodiques et cathodiques se répartissent sur la surface uniforme avec permutation progressive et continue des rôles anodes et cathodes ce qui se traduit par une diminution régulière de l'épaisseur du métal [21].



Figure I.6: Exemple de corrosion uniforme

I.2.5. 2. Corrosion localisée

Elle est plus dangereuse car difficilement prévisible. Dans cette forme de corrosion, l'environnement présente vis à vis du matériau une sélectivité due :

- Au niveau du matériau, à la présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique.

• Au niveau de l'environnement, à la variation locale de composition, de pH ou de

température.

Trois facteurs jouent un rôle important dans ce type de corrosion :

- **Rapport des sites anodiques et cathodiques**
- **Aération différentielle** Exemple : *goutte d'Evans*

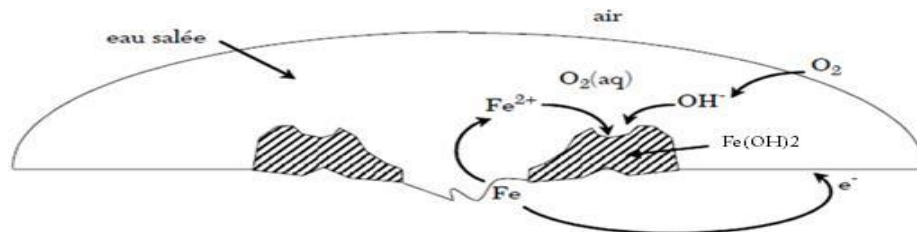


Figure I.7 : Création des sites anodiques et cathodiques par aération différentielle

- **Variation du pH entre les sites anodiques et les sites cathodiques**

La corrosion localisée englobe plusieurs types :

I.2.5. 2. a. Corrosion par piqûres

L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur. C'est le cas de la corrosion de l'acier inoxydable par les chlorures qui déclenchent cette corrosion en endommageant la couche protectrice pour démarrer la corrosion [22].

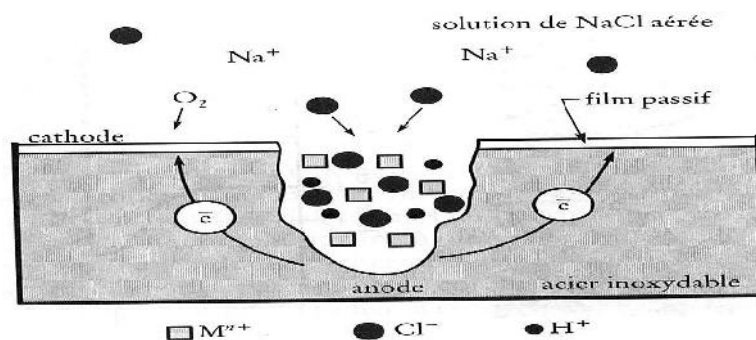


Figure I.8 : Mécanisme de propagation d'une piqûre dans un acier inoxydable.

I.2.5. 2. b. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle résulte du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur formant ainsi une pile électrochimique en court-circuit.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

I.2.5. 2. c. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse par “ aération différentielle du milieu ” est la forme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'apparente à la corrosion par piqûres et apparaît dans les crevasses où le dioxygène fait défaut entre métal-métal ou métal- non métal.



Figure I.9: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

I.2.5. 2. d. Corrosion intergranulaire (ou intercristalline)

Elle est favorisée par la présence des carbures dans les alliages, surtout dans les aciers inoxydables de type 18-10 (18 % Cr, 10 % Ni). Elle est due à l'attaque préférentielle des zones appauvries en chrome par précipitation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 aux joints de grains, au cours d'opérations thermiques (traitement thermique, soudage, etc.). On lutte contre la corrosion intergranulaire par utilisation d'aciers inoxydables stabilisés au titane ou niobium plus carburigènes que le chrome [23].



Figure I. 10: Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable $\text{Cr}_{18}\text{-Ni}_{10}$

I.2.5. 2. e. Corrosion sélective

Elle se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. Pour prévenir ce mode de corrosion, il faut choisir des matériaux plus résistants comme le cupronickel riche en cuivre.

I.2. 6. Cas particuliers de fissure sous contrainte

I.2. 6. 1. Corrosion sous contrainte

C'est un processus de fissuration sous l'influence simultanée de contraintes répétées (traction, torsion, cisaillement... ; température, soudure...) et d'un milieu corrosif.

I.2. 6. 2. Corrosion-érosion

Elle est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif par rapport à une surface métallique. Les moyens pour réduire cette corrosion sont :

- Choix un matériau plus résistant.
- Adaptation de la forme de l'installation.
- Action sur le milieu (teneur en oxygène, température, inhibiteurs, etc.)

I.2.6. 3. Corrosion-cavitation

Il s'agit de l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression.

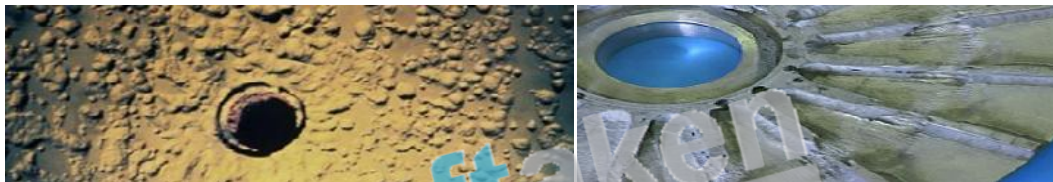


Figure I.11: Corrosion-cavitation d'une aube de pompe.

I.2. 6. 4. Fragilisation par l'hydrogène

Les atomes d'hydrogène, peuvent pénétrer dans le réseau métallique et provoquer la fragilisation du métal par précipitation sous forme d'hydrures ou recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire.



Figure I.12: Cloquage par l'hydrogène d'un acier ordinaire.

I. 2.7. Facteurs influençant la corrosion

I. 2.7.1. Facteurs liés au milieu

La corrosion est un phénomène faisant intervenir l'interface métal/milieu. Les facteurs qui régissent donc le processus sont ceux liés au milieu et au métal.

- **Teneur en dioxygène dissous :** Le dioxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages du fer en milieu aéré, induisant

une différence de potentiel d'oxydoréduction élevée.

➤ Influence de la température

En général, l'augmentation de température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue la stabilité du matériau et augmente la cinétique des réactions de transport de matière.

➤ Influence du pH : Diagramme de Pourbaix E-pH

De nombreuses réactions chimiques et électrochimiques intervenant dans le phénomène de corrosion dépendent du pH de la solution électrolytique [24].

Le diagramme de Pourbaix est utile pour prévoir thermodynamiquement les réactions de corrosion métallique. Ces prévisions ne font pas intervenir de considérations cinétiques.

Dans ce diagramme, on distingue trois domaines:

- Le domaine de corrosion où le fer se dissout et forme des sels et des hydroxydes solubles.
- Le domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant.
- Le domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder.

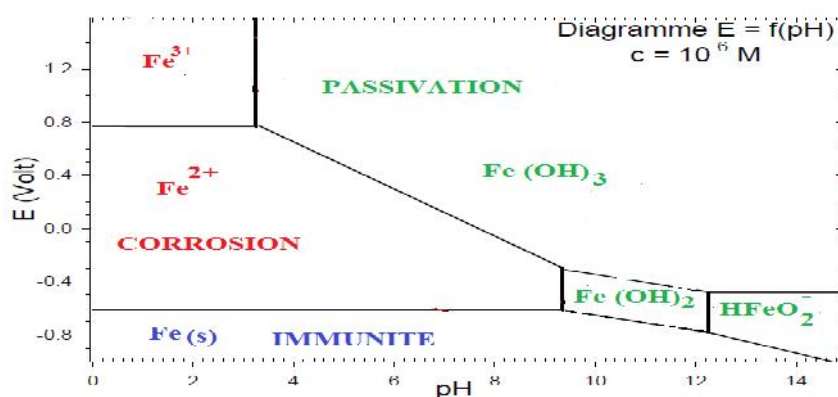


Figure I.13 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) relatif au fer en milieu aqueux (Fe- H_2O) [25].

I.2.8. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la

phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [16]:

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements, peinture, tout type de traitement de surface, ...
- L'environnement avec lequel le matériau est en contact : Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.

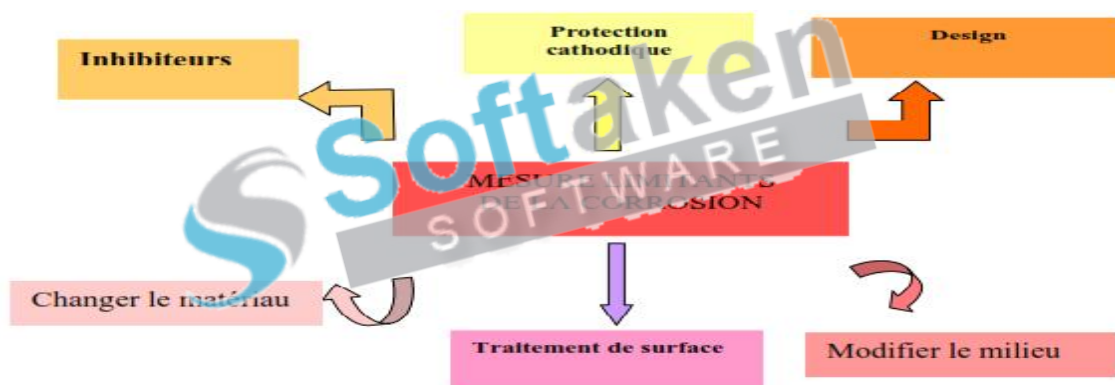


Figure I.14: Moyens de prévention de la corrosion.

I.2. 8.1. Protection par revêtements

Il consiste à isoler le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement (métallique, peinture, plastique ...).

I.2.8.1.a. Revêtements métalliques

➤ **Anodiques** : Le métal protecteur est moins noble que celui à protéger (Exemple : Zn sur acier). La protection est assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente.

➤ **Cathodiques** : Le métal protecteur est plus noble que celui à protéger (Ni ou Cr sur l'acier). Dans ce cas il faut veiller à ce que le revêtement ne contienne pas de défauts tels que porosité, fissures, ...

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

I.2.8.1.b. Revêtements organiques

Ils forment une barrière plus ou moins perméable entre le matériau et le milieu. On distingue trois familles : les peintures et les vernis, les bitumes et les revêtements polymériques :

- Les peintures et vernis : agissent par leurs pigments en assurant l'inhibition de la corrosion.
- Les bitumes : utilisés pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte.
- Les polymériques : il s'agit des polymères (thermoplastes, caoutchoucs, thermodurcissables...).

I.2.8.2. Protection électrochimique

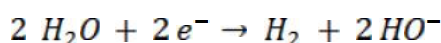
I.2.8.2.1. Protection cathodique

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par abaissement de son potentiel dans son domaine d'immunité. Ceci est réalisable par intervention d'une action réductrice ou par intervention d'un courant électrique imposé.

a. Protection cathodique par anode réactive ou sacrificielle

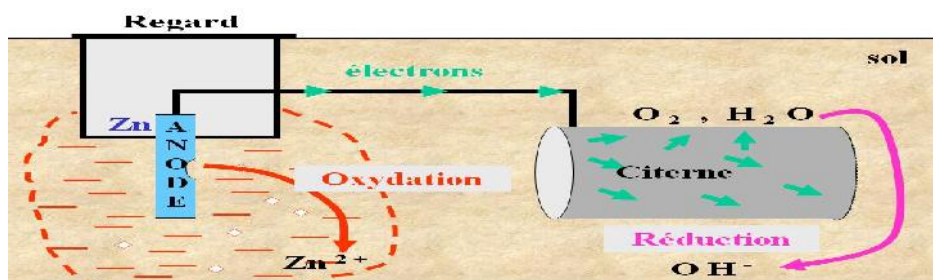
Le métal à protéger est relié électriquement à un métal plus facilement oxydable que lui. On réalise ainsi une pile de corrosion constituée par le métal à protéger (cathode) et une anode inerte.

- Le fer est la cathode, siège d'une réaction de réduction



- Le zinc est l'anode, siège d'une réaction d'oxydation : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$

On constate qu'il y a consommation de l'anode en zinc : on parle d'anode sacrificielle.



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Figure I.15: Protection cathodique par anode sacrificielle.

b. Protection cathodique par un courant extérieur imposé

Le métal à protéger est relié au pôle négatif d'un générateur de tension continue et une électrode, sacrificielle ou inerte placée dans le même milieu électrolytique, est reliée au pôle positif. La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond au domaine d'immunité du métal.

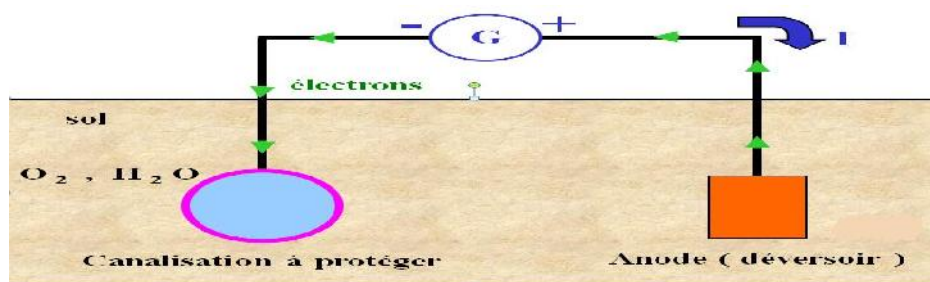


Figure I.16: Protection cathodique par courant extérieur imposé.

I.2.8.3. Protection anodique

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans son domaine de passivation. Ceci est réalisable par intervention d'une action réductrice ou par intervention d'un courant électrique imposé.

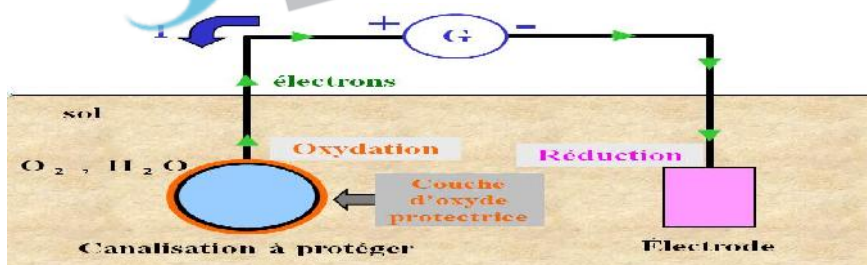


Figure I.17: Protection anodique par courant extérieur imposé.

I.2.9. Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.2.9.1. Historique

Il existe de nombreux systèmes industriels et applications commerciales dont les inhibiteurs sont applicables, tels que les systèmes de refroidissement, les unités de raffinage, les pipelines, les produits chimiques, les unités de production de pétrole et de gaz, les chaudières et le traitement de l'eau, les peintures, les pigments, les lubrifiants, etc. Il existe des

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

preuves de l'utilisation de l'inhibiteur depuis le début du XIXe siècle, tels que la cueillette acide, la protection contre l'eau agressive, les puits de pétrole acidifié et les systèmes de refroidissement. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [26]. Depuis les années 1950 et 1960, il ya eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie de l'inhibiteur de corrosion. En 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés. En 2012, ils ont estimé que la demande du marché des inhibiteurs était divisée entre autres sur 26,6% pour le raffinage du pétrole, 15,3% de produits chimiques et 9,5% de métaux [27]. Des études récentes estiment que la demande américaine d'inhibiteurs de corrosion augmentera de 4,1% par an à 2,5 milliards USD\$ en 2017. Depuis, un nombre croissant d'articles, de brevets et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé, témoignant d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

I.2.9.2. Critères de choix des inhibiteurs

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif/métal, de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit [28]:

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques du métal
- Etre stable dans le milieu où il se trouve et dans le domaine de températures auquel il est prévu.
- Etre efficace à faible concentration.
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Utilisation pour protection permanente ou temporaire.
- Ne pas modifier la stabilité des autres espèces présentes dans le milieu.

I.2.9.3. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés selon plusieurs possibilités. On peut différencier les inhibiteurs selon [29]:

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- Le milieu environnant : neutre, acide ou basique;
- Le mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement, électro-statiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal;
- La nature chimique : minérale ou organique;
- La nature électrochimique du processus d'action : l'action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux. On parle d'inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

I.2.9.4. Nature chimique des inhibiteurs

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion.

I.2.9.4. a. Les inhibiteurs 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 ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... [30]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle HO^- .

I.2.9.4. b. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (également appelés inhibiteurs de passivation) agissent par une réaction anodique réductrice, c'est-à-dire bloquent la réaction anodique et soutiennent la réaction naturelle de la surface du métal de passivation, également en raison de la formation d'un film adsorbé sur le métal. En général, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion, initialement formé, ce qui donne un film cohésif et insoluble sur la surface métallique [31, 32].

La figure I.18 montre le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique.

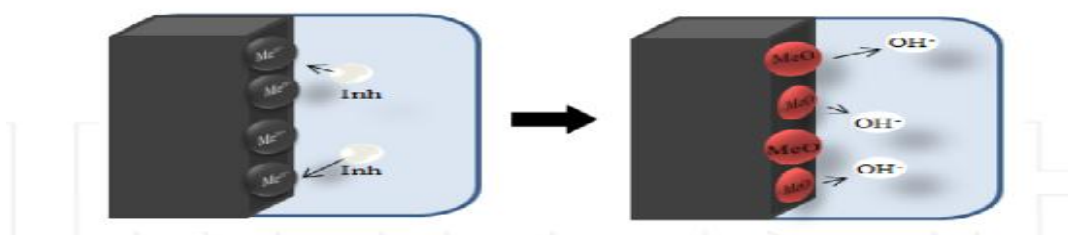


Figure I.18: Illustration de l'effet anodique des inhibiteurs inorganiques et de leur mécanisme d'action.

Pour l'effet des inhibiteurs anodiques, il est très important que les concentrations d'inhibiteur soient suffisamment élevées dans la solution.

I.2.9.4. c. Inhibiteurs cathodiques

Pendant le processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodique empêchent la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur des sites cathodiques. Déposer sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion des espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, on augmente l'impédance de la surface et la restriction de diffusion de l'espèce réductible, c'est-à-dire la diffusion d'oxygène et les électrons conducteurs dans ces zones. Ces inhibiteurs provoquent une forte inhibition cathodique [33].

La figure I.19 montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de corrosion [31].

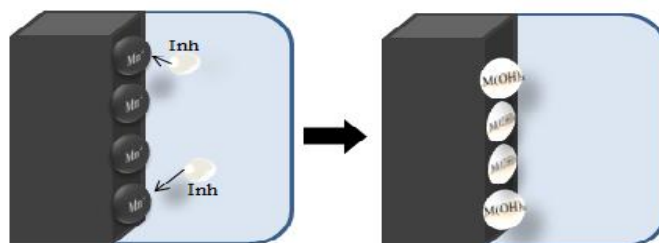


Figure I.19: illustre le mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques.

Quelques exemples d'inhibiteurs cathodiques inorganiques sont les ions du magnésium, du zinc et du nickel qui réagissent avec l'hydroxyle (OH^-) de l'eau formant les hydroxydes insolubles comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui sont déposés sur le site cathodique de la

surface métallique [31].

I.2.9.4. d. Inhibiteurs organiques

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs, parfois, ils agissent comme cathodiques, anodiques ou ensemble, comme inhibiteurs cathodiques et anodiques, mais, en règle générale, agissent par un procédé d'adsorption de surface, désigné comme *filmogène*. Naturellement, l'apparition de molécules présentant une forte affinité pour les composés de surfaces métalliques présentant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque environnemental [34]. Ces inhibiteurs forment un film hydrophobe protecteur adsorbé sur la surface du métal, qui fournit une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu entourant le métal [31].

La figure I.20 montre le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques, lorsqu'ils sont adsorbés à la surface métallique et forment un film protecteur.



Figure I.20: Illustration du mécanisme d'action de l'inhibiteur organique: agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Bien que les inhibiteurs organiques les plus efficaces soient des composés qui présentent des liaisons π , ils présentent une toxicité biologique et des caractéristiques nocives pour l'environnement [35].

I.2.9.4. e. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ils diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [36].

La figure I.21 illustre schématiquement les courbes de polarisation (I-E) de ces trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer.

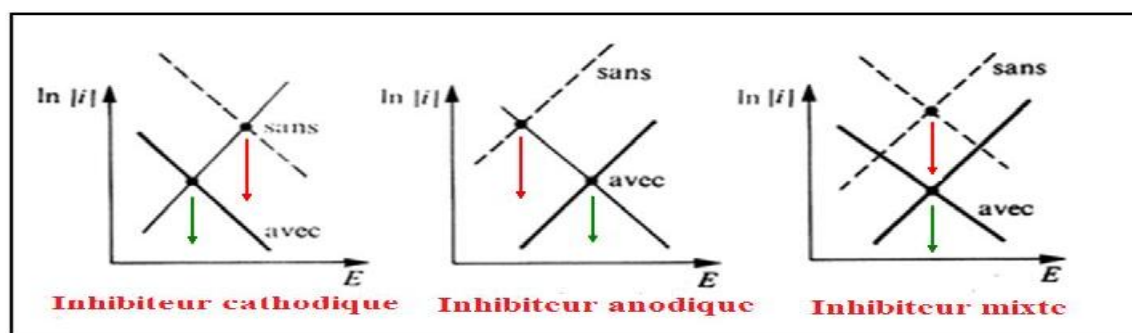


Figure I.21: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.

I.2.9. 5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. 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 vitesse.

I.2.10. Adsorption des inhibiteurs

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité. On distingue deux types d'adsorption: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

I.2.10. a. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées. Elle met en jeu trois types de forces faibles :

- Les forces de dispersion de Van der Waals toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine.

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce comportement a été vérifié par Antropov [37] pour l'adsorption des composés chargés sur le fer et le mercure. L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les cations organiques sont adsorbés à la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplace par les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption qui ne dépasse pas 20 kJ /mol, Ce qui est comparable à la condensation d'un gaz.

I.2.10. b. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible. L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée allant de 40 jusqu'au 100kJ /mol donnant lieu à l'établissement des liaisons fortes. Elle nécessite parfois une énergie d'activation et en générale une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se fait par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales d insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordinations ou des liaisons covalentes. Le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur [38,39]. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la figure I.22.

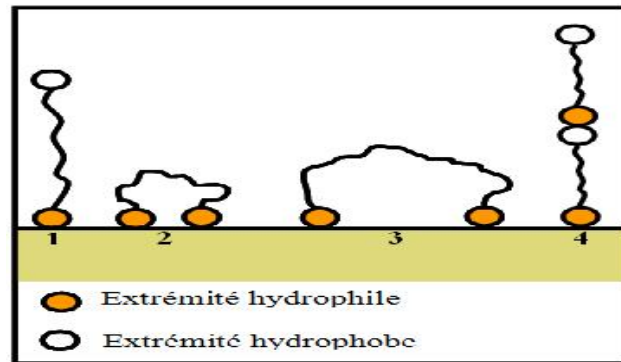


Figure I.22: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I.2.11. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques les plus couramment utilisés [40,41], il s'agit de l'isotherme de Langmuir, isotherme de Temkin et celle de Frumkin.

I.2.11. a. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte ($1 - \theta$) réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Le rapport ($\theta / 1 - \theta$) est lié à la concentration par l'équation de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_a C_{inh} \quad (6)$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur en solution. Après un réarrangement, on trouve l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_a} + C_{inh} \quad (7)$$

Expérimentalement, la variation C_{inh} / θ en fonction de C_{inh} est une droite de pente égale à l'unité.

Le taux de recouvrement peut être déterminé par :

$$\theta = 1 - \frac{V_c}{(V_c)_0} \quad \text{ou} \quad \theta = 1 - \frac{I_c}{(I_c)_0} \quad (8)$$

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [42].

I.2.11.b. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$b C_{ih} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (9)$$

b : constante d'équilibre d'adsorption;

θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$);

C_{inh} concentration de l'inhibiteur; a : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption à la surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

I.2.11. c. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = K_a C_{ih} \quad (10)$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} est la concentration

en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ .

L'allure de la courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K_{ads} est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K_a = \frac{1}{55.5} \exp \left(-\frac{\Delta G_a^\circ}{RT} \right) \quad (11)$$

Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand $f = 0$) et Temkin (quand $f \gg 0$) sont des cas particuliers.

I.3. Généralités sur l'activité biologique des bases de Schiff et des complexes métalliques

I.3.1. Introduction

La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Les composés de la famille des bases de Schiff (imines) présentent une large exploitation depuis 19^{ème} siècle, en raison de leur large éventail d'activités biologiques [43]. Par ailleurs les propriétés biologiques des bases de Schiff peuvent être attribués à des différents groupements présents dans leurs structures, à savoir : l'hydroxyle (OH), méthoxy, les halogènes ainsi que certains hétéroatomes constituant les parties cycliques de la molécule, tels que l'azote, l'oxygène et le soufre [44]. Les complexes bases de Schiff ont aussi gagné la pertinence biologique. En effet les divers métaux de transition dans les processus biologiques ont formé une discipline assez jeune mais qui connaît actuellement un essor particulier. A titre d'exemple, le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le molybdène ou le vanadium font partie intégrante de nombreux enzymes, appelés métalloprotéines, qui catalysent une multitude de réactions chimiques indispensables à la vie [45]. L'augmentation du taux de mortalité associé à des maladies infectieuses nécessite un besoin urgent de découvrir de nouveaux médicaments avec

- **Bactéries** (Bacteria et Archaea, procaryotes).
- **Mycètes** (Levure et moisissures, eucaryotes).
- **Protozoaires** (eucaryotes) : Ce sont les animaux unicellulaires.
- **Algues microscopiques** (eucaryotes) : Ce sont des végétaux unicellulaires.

Cependant les virus sont considérés comme des micro-organismes non vivants, acellulaires. Ce sont des éléments faits d'une capsule en protéines contenant du matériel génétique. De ce fait, ils ne sont généralement pas considérés comme des êtres vivants [55]. La morphologie microscopique de ces micro-organismes est présentée ci- dessous.

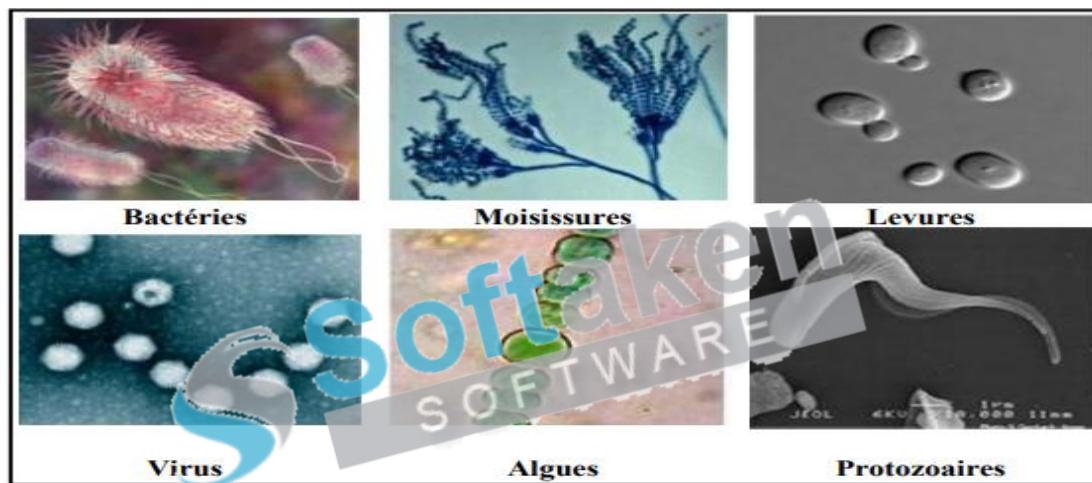


Figure I.24: Image microscopiques des différents micro-organismes [54].

I.3.3. Infections bactériennes

Les maladies infectieuses causées par les bactéries (Figure I.25) et les champignons affectent des millions de personnes dans le monde entier, et causent de lourdes pertes au niveau économique. Aux Etats Unis seuls, ces pertes sont d'environ 20 billions de dollars par an. De nombreux programmes ont été conduits pour découvrir et développer de nombreux agents antimicrobiens d'origine biologique.

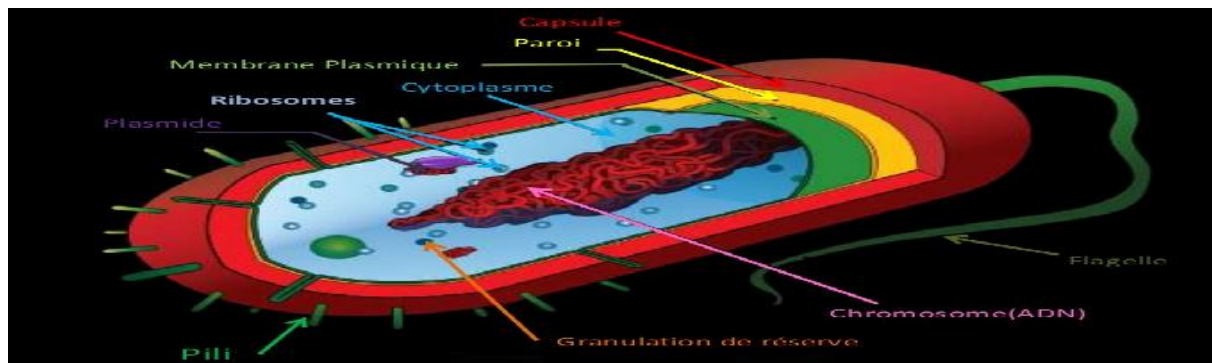


Figure I.25: Structure fine d'une cellule bactérienne.

Les bactéries peuvent être classées en groupes Gram-positifs et Gram-négatifs Sur la base du résultat de la coloration de Gram. La principale différence entre les deux groupes est l'organisation structurale à l'extérieur de la membrane plasmique, comme le montre la figure 1.26 [56]. Selon Salton et Kim [57], «la plupart des Gram-Positives ont une paroi cellulaire épaisse et continue (20 à 80 nm), qui est composée en grande partie de peptidoglycan. Le peptidoglycane est lié de manière covalente à D'autres polymères de paroi cellulaire tels que les acides teichoïques, les polysaccharides et Peptidoglycolipides. Au contraire, les bactéries Gram-négatives ont une couche mince de peptidoglycane mince (5 nm à 10 nm) et une autre structure de membrane externe à l'extérieur de la couche ». Au cours d'une infection, les cellules bactériennes se développent et se divisent, se reproduisant à plusieurs reprises pour atteindre de grands nombres".

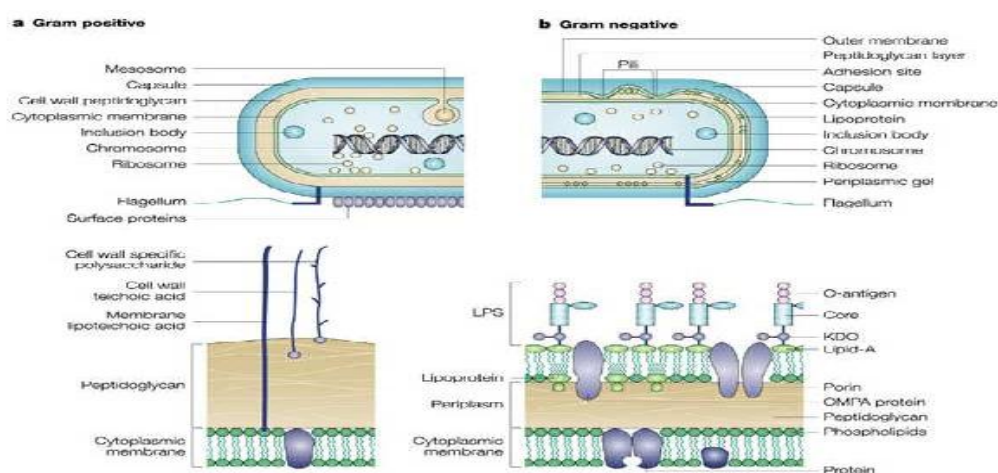


Figure I.26: Les caractéristiques structurales de la paroi cellulaire qui distinguent les bactéries Gram positives des bactéries Gram négatives [56].

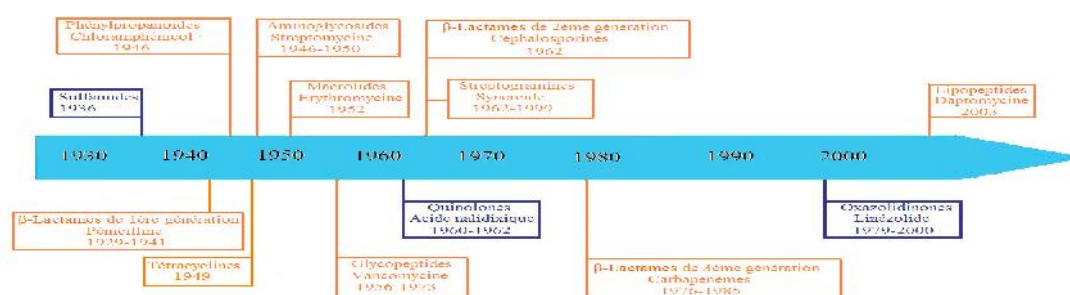
You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

La maîtrise des infections bactériennes devient complexe du fait que de nombreuses bactéries ont développé une résistance à la plupart des antibiotiques ce qui a constitué un problème de santé important à l'échelle mondiale. Suite à cette préoccupation, il semble donc important de trouver une alternative à l'utilisation des antibiotiques classiques.

I.3.4. Antibiotiques et résistance microbienne

I.3.4. 1. Antibiotiques

Les antibiotiques sont par définition, des produits microbiens, ou leurs dérivés, capables de tuer les micro-organismes sensibles ou d'inhiber leur croissance [58]. Leur action étant spécifique et dirigée contre les micro-organismes, ils ne sont pas toxiques pour les cellules eucaryotes. L'étendue de l'activité antibactérienne d'un antibiotique définit son spectre d'action. Plus un antibiotique agit sur des espèces bactériennes différentes, plus son spectre est large. L'action des antibiotiques peut s'exercer sur des structures ou des mécanismes essentiels à la croissance ou à la survie des bactéries. Ainsi, ceux qui inhibent la croissance bactérienne sont qualifiés de «bactériostatiques» alors que ceux qui tuent les bactéries sont dits «bactéricides». L'administration d'antibiotiques bactériostatiques suffit généralement pour arrêter un processus infectieux, le système immunitaire de l'hôte se chargeant d'éliminer les bactéries restantes. Les antibiotiques sont groupés par familles ou classes en fonction de leurs propriétés structurales. Pratiquement toutes les classes d'antibiotiques ont été découvertes dans un « âge d'or », qui s'est étendu de 1936 à 1962 (Figure I.27).



(Singh et Barrett, 2006) [59]

Figure I.27: Découverte et premières utilisations cliniques des principaux antibiotiques d'origine naturelle et d'origine synthétique.

Antibiotiques d'origine naturelle

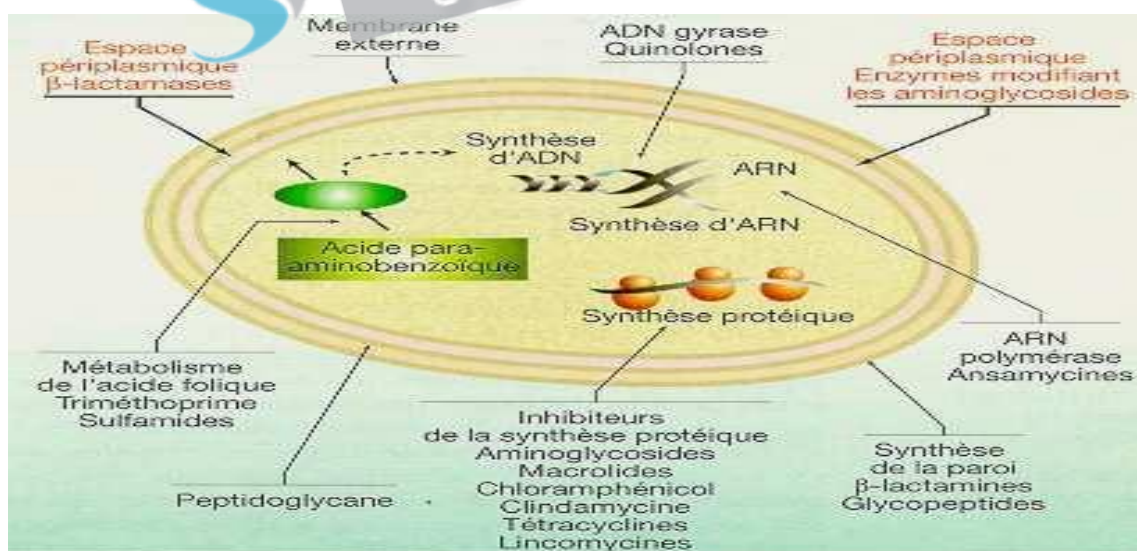
Antibiotiques d'origine synthétique

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Les antibiotiques sont majoritairement représentés par des molécules d'origine naturelle et leurs dérivés. Ils peuvent aussi être d'origine synthétique ou semi-synthétique [59]. La pénicilline, premier antibiotique à large spectre, isolé des champignons du genre *Penicillium notatum*, marque le début de l'ère antibiotique. Elle appartient à la classe des β -lactames. Sa découverte a ouvert la voie à l'identification de nombreuses autres classes d'antibiotiques d'origine naturelle.

I.3.4.1.a. Antibiotiques classiques et leurs cibles dans des cellules bactériennes

Les cibles des antibiotiques sont impliquées dans les fonctions physiologiques ou métabolites des bactéries. Les antibiotiques peuvent inhiber la biosynthèse des acides nucléiques (ADN et ARN), interférer avec les voies métaboliques de synthèse de l'ADN mais leurs cibles principales sont la paroi cellulaire et les ribosomes bactériens (Figure I.28). La complexité des motifs structuraux et la grande variabilité des groupements fonctionnels, qui entrent dans la constitution des antibiotiques, leur permettent d'établir des interactions spécifiques avec leurs cibles bactériennes. Cette spécificité, associée à la capacité d'adaptation des bactéries, participe, entre autres facteurs, à la sélection de bactéries résistantes aux antibiotiques.



(Davies et Mazel, 1997) [60].

Figure I.28: Principales cibles et modes d'action des antibiotiques.

I.3.4.2. Résistance aux antibiotiques

Bien qu'ils aient permis l'un des progrès les plus spectaculaires de la médecine du XXe siècle, les antibiotiques qualifiés de médicaments miracles perdent leur efficacité à un rythme inquiétant [61]. La lutte contre les maladies infectieuses n'est plus une question de choix de molécule, de stratégies vaccinales et d'allocation de ressources comme le laissait croire la période faste des années 1960, riche en développements et en mises sur le marché de médicaments anti-infectieux dans les pays industrialisés. Ce phénomène n'est pas homogène dans le monde. A côté d'une surconsommation et de mauvais usages, une multiplicité de facteurs interviennent. La sélection de bactéries résistantes aux antibiotiques est due à l'usage généralisé des antibiotiques et à la forte adaptabilité des souches bactériennes. En effet, toutes les cellules réagissent aux perturbations extérieures de manière à préserver les aspects fondamentaux de leurs identités [62]. La confrontation à un antibiotique représente du point de vue des bactéries, un formidable stimulus d'évolution [63].

I.3.4.3. Mécanismes de résistance

Bien que plusieurs mécanismes soient souvent impliqués simultanément dans la résistance aux antibiotiques, il est très nécessaire de les classer en trois catégories : défaut de pénétration de l'antibiotique dans la bactérie, inactivation ou excrétion de l'antibiotique par des systèmes enzymatiques bactériens et défaut d'affinité entre la cible bactérienne et l'antibiotique comme montre la figure I.29 [64].

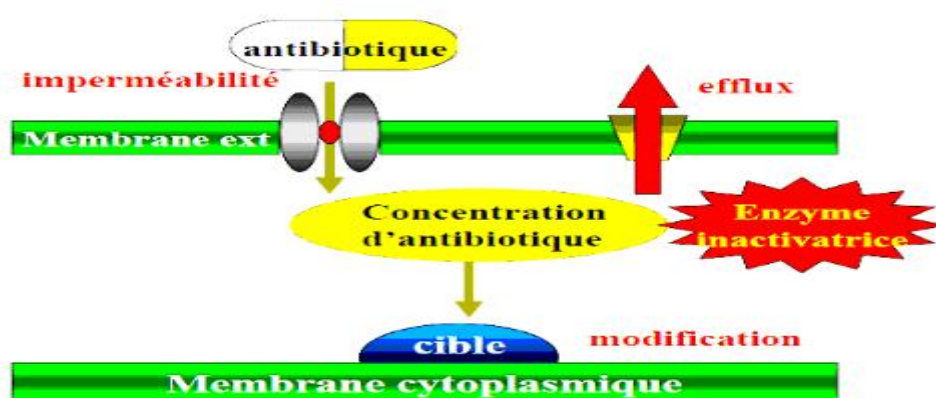


Figure I.29: Mécanismes de résistance.

Ces trois catégories de mécanismes sont les images en miroir des trois facteurs qui régissent l'activité d'un antibiotique : vitesse de diffusion à travers les obstacles (parois, membrane

cytoplasmique) qui séparent l'antibiotique de sa cible bactérienne, capacité de l'accumuler au voisinage et degré d'affinité de la cible pour antibiotique, qui est en général un système enzymatique essentiel à la vie bactérienne [65].

I.3.5. Les antifongiques

C'est seulement depuis cette dernière décennie que la thérapeutique antifongique s'est réellement développée. Cette inertie trouvait sa justification dans la relative rareté des mycoses systémiques, et le fait que l'on disposait depuis 1960 d'un antifongique systémique, l'amphotéricine B, toxique mais très efficace. Depuis, des classes totalement nouvelles d'antifongiques ont encore été découvertes. Actuellement, l'emploi du terme antifongique s'est élargi pour inclure à côté des produits naturels élaborés au cours du métabolisme secondaire de certains micro-organismes, des composés synthétiques et semisynthétiques. Les antifongiques sont des molécules bioactives utilisées contre les champignons. Ces organismes forment un groupe phylogénétique homogène constitué de champignons macroscopiques et de champignons microscopiques (mycètes) à savoir les levures et les moisissures qui peuvent être saprophytes ou parasites. Dans ce dernier cas, ils peuvent attaquer soit l'être humain et on parle de mycose, soit les plantes causant ainsi des maladies cryptogamiques. Selon l'activité qu'il exerce, un antifongique peut avoir un effet fongistatique (arrête la croissance des champignons) ou fongicide (détruit complètement la cellule fongique).

I.3.5. 1. Champignons et infections fongiques

Un champignon est une cellule eucaryote qui absorbe les nutriments à travers sa paroi cellulaire et digère la nourriture à l'extérieur. L'enveloppe de la cellule fongique est constituée d'une paroi et d'une membrane, tout comme la cellule végétale ; la paroi fongique est composée de 80% de polysaccharides antigéniques et est formée de 3 couches. De nombreux champignons sont bons et utiles, comme les mushrooms. Cependant, certains champignons tuent des cellules hôtes afin d'obtenir les éléments nutritifs, ce qui provoque l'infection chez l'hôte vivant. Bien que certains champignons fassent partie de la flore microbienne naturelle humaine et animale, ils peuvent causer une variété d'infections, y compris les mycoses superficielles (Figure I.30), mycoses cutanées, mycoses sous-cutanées (Figure I.31) et systémiques mycoses (Figure I.32).



Figure I. 30: Infection fongique superficielle de la peau.

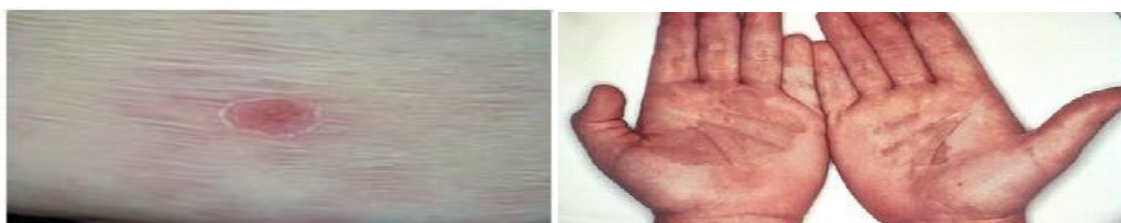


Figure I.31: Aspergillus lésion cutanée. **Figure I.32:** Infection fongique sous-cutanée.

Très peu de champignons causent des infections dans une autre santé individuelle que la peau nous protège contre les attaques fongiques. Cependant, les infections fongiques sont récemment devenues un problème sérieux pour la santé humaine, et en particulier chez les patients qui ont soit un affaiblissement ou un système immunitaire affaibli. En outre, l'émergence de nouvelles maladies telles que le VIH et le SIDA, a conduit à une augmentation de l'incidence des infections fongiques. La levure *Candida albicans* (*C. albicans*) est considérée comme un champignon opportuniste pathogène et provoque une série de maladies. *C. albicans* est un champignon diploïde qui pousse à la fois comme les levures et les cellules filamenteuses (Figure I.33). *C. albicans* est commensale et un constituant de la flore intestinale normale de l'être humain. Toutefois, si le système immunitaire est compromis, alors la surcroissance *C. albicans* peut se produire et conduire à la candidose.

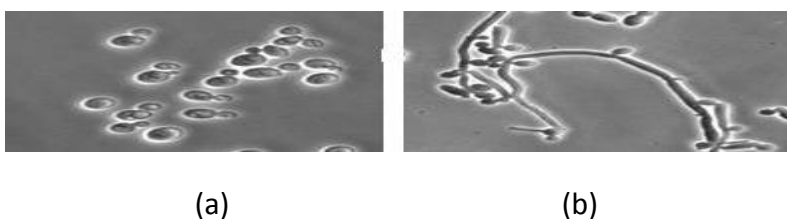


Figure I.33: *C. albicans* cellules: (a) ovoid blastospores et (b) les tubes de germes.

I.3.5.2. Résistance aux antifongiques

A l'exemple des bactéries qui deviennent résistantes aux antibiotiques, les champignons pathogènes pour l'homme (causant des mycoses) ainsi que les phytopathogènes développent des formes de résistances aux antifongiques et aux fongicides respectivement. Plusieurs

familles thérapeutiques sont utilisables actuellement dans le traitement des mycoses à savoir : les polyènes (nystatine et amphotéricine B), les azolés (imidazolés et triazolés), etc. Les antifongiques agissent différemment selon leur famille chimique sur les organites cibles des champignons [66], on distingue:

- Action sur la synthèse de la paroi fongique : polyoxines, nikkomycines, papulacandines.
- Action sur la membrane plasmique (polyènes, ciclopiroxolamine), ou l'ergostérol, constituant spécifique de la paroi des cellules fongiques (allylamines, azolés, terbinafine, thiocarbamate et amorphine).
- Blocage de la division cellulaire (griseofulvine).
- Inhibition de la synthèse des acides nucléiques (flucytosine).
- Inhibition de la chaîne respiratoire avec comme cible les mitochondries (ciclopiroxolamine).

L'utilisation d'agents antifongiques de même classe chez l'homme et dans l'environnement pose des problèmes potentiels, particulièrement le développement de résistances. La résistance clinique d'*Aspergillus fumigatus* aux traitements par l'itraconazole, un des antifongiques les plus utilisés en médecine pour combattre les aspegilloses, augmente de plus en plus. *Aspergillus fumigatus* est aussi un organisme jouant un rôle important dans la dégradation de composants organiques. Il se répand dans l'environnement par la dispersion de spores de très petite taille. C'est l'espèce de champignon causant le plus d'infections (que l'on nomme "aspergilloses") à l'échelle mondiale [67]. Les mécanismes de résistance, mis en place par certaines souches de champignons, sont maintenant mieux connus, en particulier chez les levures du genre *Candida*. Dans la majorité des cas, ces mécanismes reposent soit sur des mutations qui ont pour effet de modifier la cible de l'antifongique ou d'en bloquer l'accès, soit sur la surexpression de gènes codant pour la cible ou pour des transporteurs membranaires impliqués dans un rejet actif de l'antifongique.

I.3.6. Méthodes d'étude sur milieu solide

Cette technique est utilisée en bactériologie médicale, appelée antibiogramme ou encore méthode des disques. Cette méthode a l'avantage d'être d'une grande souplesse dans le choix des antibiotiques testés, de s'appliquer à un très grand nombre d'espèces bactériennes, et d'avoir été largement évaluée par 50 ans d'utilisation mondiale. Il s'agit d'une méthode en milieu gélose d'agar réalisée dans une boîte de Pétri. Le contact se fait par l'intermédiaire

You are using the Evaluation version of PDF-Champ. It kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

d'un disque de papier sur lequel on dispose une quantité donnée du produit à tester (Figure I.34) [68,69].

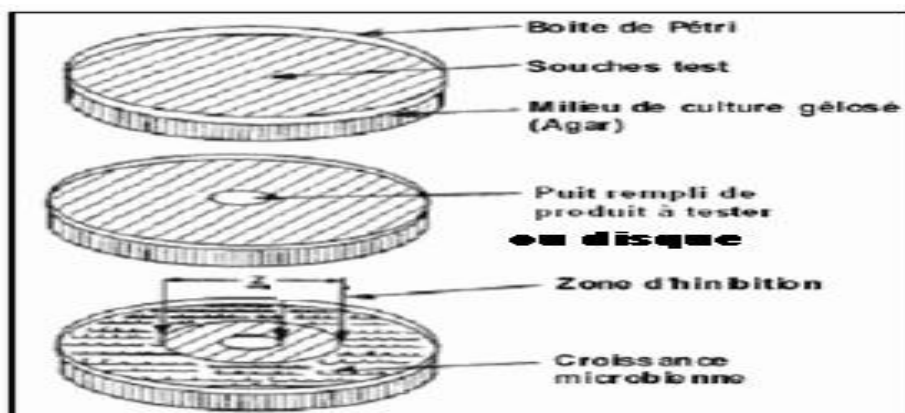


Figure I.34: Illustration de la méthode de diffusion sur boîte de Pétri.

La technique consiste à utiliser des disques de papier imprégné des différents produits à tester. Les disques sont déposés à la surface d'une gélose uniformément ensemencée avec une suspension de la bactérie à étudier. Chaque produit diffuse à partir du disque au sein de la gélose et y détermine un gradient de concentration. Les bactéries croissent sur toute la surface de la gélose sauf là où elles rencontrent une concentration d'antibiotique suffisante pour inhiber leur croissance. On observe ainsi autour des disques une zone circulaire indemne de colonies, appelée zone d'inhibition. Plus le diamètre de cette zone est grand, plus la souche est sensible à l'antibiotique. Plus il est petit, plus la bactérie est résistante. Les diamètres des zones d'inhibition permettent d'apprécier la sensibilité des germes. La lecture des résultats est rapportée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions en (mm). Les zones doivent être uniformément circulaires [70]. Selon Barros et Coll. [71], l'activité antimicrobienne est exprimée en zones d'inhibition comme suit :

- ✓ Diamètres inférieurs à 7 mm : **aucune activité antimicrobienne** (–),
- ✓ Diamètres de 7 à 9,9 mm : **activité antimicrobienne faible** (+),
- ✓ Diamètres de 10 à 11,9 mm : **activité antimicrobienne modeste** (++) ,
- ✓ Diamètres de 12 à 15 mm : **activité antimicrobienne élevée** (+++) ,
- ✓ Diamètres supérieurs à 15 mm : **activité antimicrobienne forte** (++++)

Une variation de cette technique a été rapportée par Tharib et coll. [72], elle consiste en l'aménagement de cavités dans la gélose dans lesquelles sont versés les produits à tester.

Cette méthode est utilisée par certains auteurs Deans et Ritchie [73], Faleiro et coll, Kunle et coll [74]. Cette technique permet une bonne estimation du pouvoir antimicrobien, surtout pour les produits ayant une bonne diffusion dans le milieu solide (Figure I.35).



Figure I. 35: Principe de la méthode de diffusion par disque.

I. 4. Rappels bibliographiques

I. 4. 1/A. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et de leurs complexes métalliques

Ces dernières années, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse et la caractérisation des complexes des métaux de transition contenant des bases de Schiff comme ligands en raison de leur simple synthèse, la polyvalence, et de la diversité des applications [75,76]. Depuis, divers travaux de synthèse ont été envisagées pour accéder aux bases de Schiff et aux complexes, on peut citer :

QIN Sheng-Ying et coll. [77], ont synthétisés avec succès le Salen avec deux azacouronne pendantes de l'éther H₂L₁ et H₂L₂, dans le but d'obtenir des bases de Schiff extractives des métaux. Leurs structures ont été caractérisées par IR, SM, RMN¹H, et enfin par l'analyse élémentaire et par l'analyse de la diffraction de rayons X, les résultats obtenus confirment que ces bases de Schiff sont de bons extracteurs de métaux comme le montre le schéma réactionnel ci-dessous:

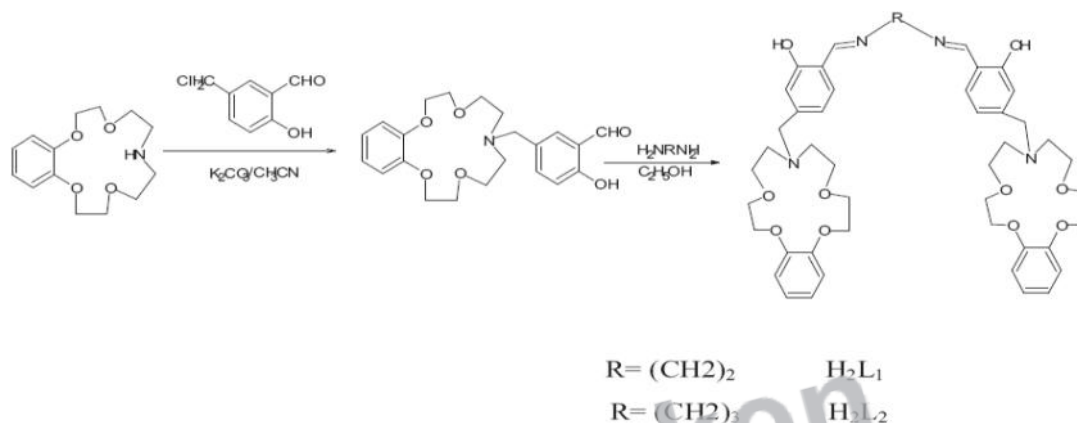


Figure A.1: Synthèse des ligands H_2L_1 et H_2L_1 .

V. P. Pfeiffer et T. Tsumaki ont été les premiers à élaborer des complexes de métaux de transition avec des ligands tétradentés à pont éthylidène, usuellement appelés *Salen* (figure A.2) [78, 79]. Il s'agit là du début d'une méthode de synthèse des complexes tétradentés, généralisée ultérieurement par les mêmes auteurs.

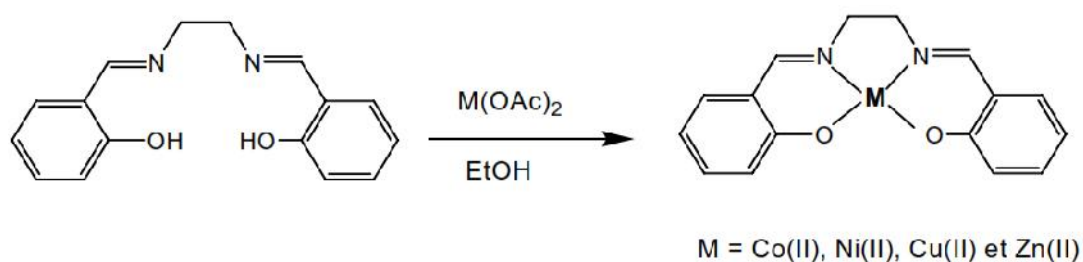


Figure A.2: Synthèse des premiers complexes dérivés de base de Schiff de type Salen.

La synthèse des complexes salen est facilement modulable ce qui permet par exemple de faire varier l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques de ces ligands en modifiant le contre-ion (lorsque les complexes résultants ne sont pas neutres), la nature du pont ou encore la fonctionnalisation du salicylaldéhyde. Ce type de

ligand permet donc d'accéder facilement à un très grand nombre de structures différentes ce qui a certainement contribué au succès de cette classe de ligands.

De nombreux travaux ont ensuite été réalisés, faisant varier aussi bien la nature du cation métallique que la structure de la diimine organique tétradentée (figure A.3) [80].

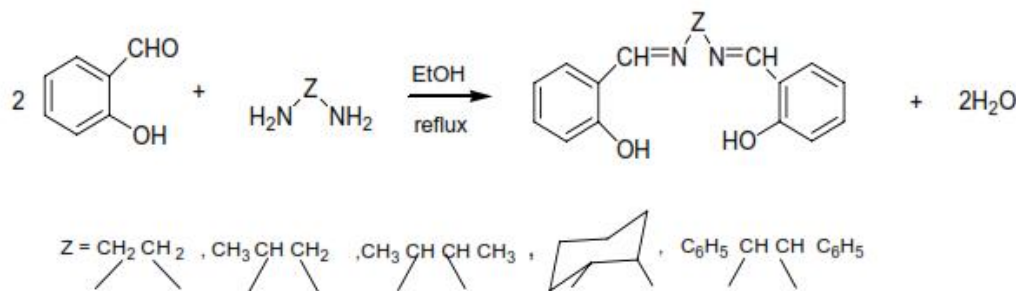


Figure A.3: Premières bases de Schiff tétradentées évoquées dans la littérature [80].

Concernant les complexes correspondants aux ligands symétriques, la première synthèse des complexes pentadentates a été faite par *Coleman et coll.* [81], suivant la réaction suivante :

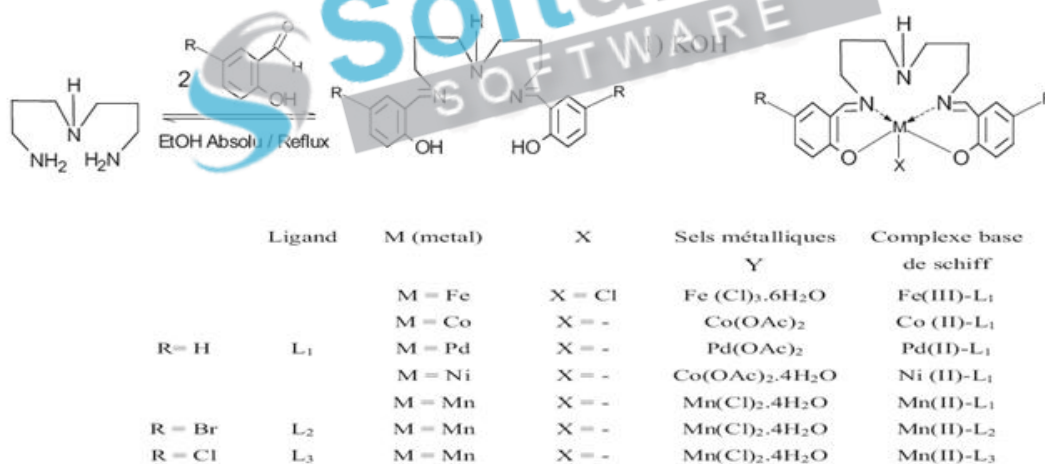


Figure A.4: Méthode de Coleman pour la synthèse des ligands et complexes pentadentates.

P.G. Cozzi. [82], a présenté dans son étude cinq itinéraires de synthèse qui sont couramment utilisés pour la préparation des complexes de métaux à partir des bases de Schiff et qui sont représentés dans la figure A.5. Les voies synthétiques les plus importantes dans cette étude sont celles qui incluent le traitement des complexes métalliques d'alkyle avec les bases de Schiff (Route 3) ou le traitement de la base de Schiff avec l'acétate de métal

correspondant dans des conditions de reflux (Route 4). Le schéma synthétique présenté dans la voie 5 qui est très efficace dans l'obtention de complexes métalliques de type salen consiste en une réaction en deux étapes impliquant la déprotonation des bases de Schiff suivie d'une réaction avec des halogénures métalliques.

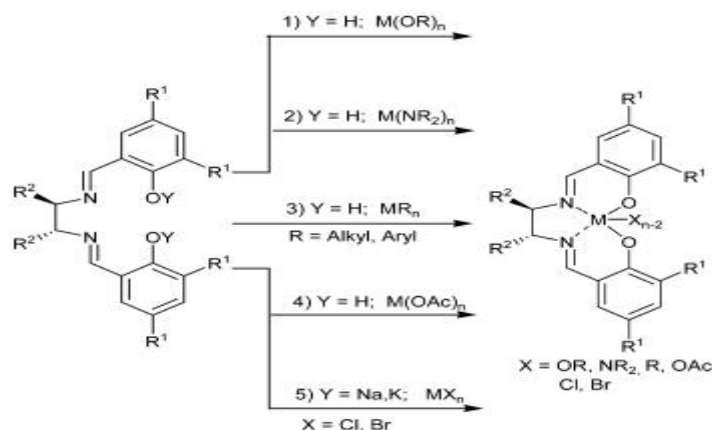


Figure A.5: Préparation des complexes bases de Schiff.

On peut citer aussi les travaux qui ont été rapportés par *Gurumoorthy et coll. [83]*, qui ont synthétisé une série des complexes bases de Schiff de Cu(II).

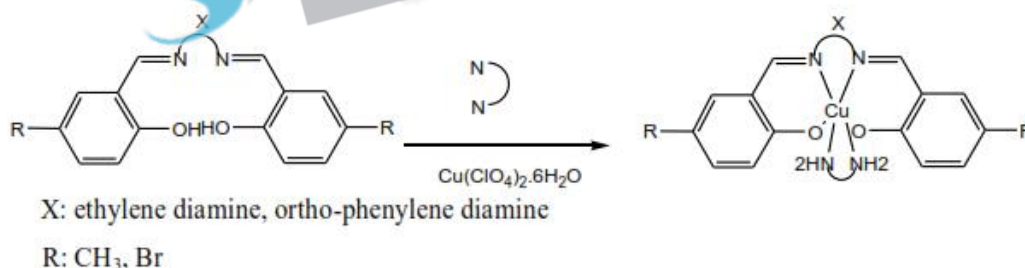


Figure A.6: Schéma de réaction générale d'un complexe de cuivre.

le ligand : 4- [4i- (3-hydroxy-1-éthyl-but-2-énylidèneamino) -biphényl-4-ylimino] -pent-2- en-ol ($C_{22}H_{24}N_2O_2$) et ses complexes de Cr (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) et Zn (II) ont été étudiés par *A. A. Ahmed et coll. [84]* en termes de synthèse, d'analyse élémentaire, de conductivité molaire, d'analyse thermique, spectres infrarouges et mesures de susceptibilité magnétique. Le ligand a été synthétisé par la condensation de l'acétylacétone et la benzidine. Les complexes ont été synthétisés par deux méthodes différentes et leurs géométries ont été étudiées. De nouveaux complexes de 4- [4i- (3-hydroxy-1-éthyl-but-2-énylidèneamino) -

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

biphényl-4-ylrimino] -pent-2-en-ol ont été synthétisés et caractérisés. L'étude a également confirmé la formation de mono-, di et nouveaux complexes polynucléaires

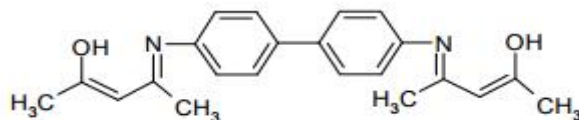


Schéma A.1

A. M. Salem et coll. [85] ont présenté une étude traitant la préparation de nouvelles bases de Schiff et de leurs complexes avec des ions de métal de transition Mn (II), Cu (II) et Cd (II). Le ligand (H2L1) a été obtenu par condensation de 2,3-diaminonaphtalène avec du salicylaldéhyde. L'autre ligand (H2L2) a été obtenu par condensation de 1,8-diaminonaphtalène avec du 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde. Les ligands et leurs complexes ont été caractérisés par une analyse élémentaire, IR, RMN¹H, ATG, UV-Vis, ESR, susceptibilité magnétique et spectroscopie de fluorescence. Les spectres analytiques et les données magnétiques supportent les formations mononucléaires de ces complexes avec des structures planaires carrées.

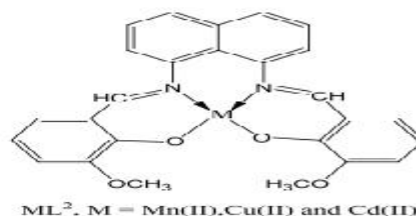
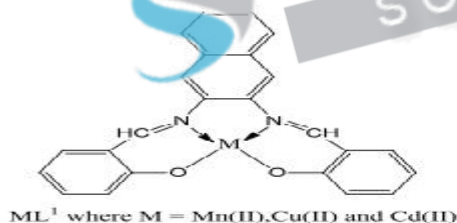


Schéma A.2

A. Saxena [86] a synthétisé et caractérisé un ligand salicylaldéhyde et les thiohydrazones, ils ont été caractérisés par des analyses élémentaires et des spectres infrarouges. Ses complexes métalliques avec les métaux Ti (III), V (II), VO (IV), CO (II) et MN (III) ont été synthétisés et caractérisés par la conductance molaire, les susceptibilités magnétiques, l'électronique et l'étude infrarouge, basée sur la géométrie octaédrique étudiée et qui a été proposée pour tous les complexes synthétisés

Plusieurs travaux ont été réalisés au sein de notre laboratoire LEMMC, à savoir ceux de *D. HAFFAR et coll [87]*, qui ont élaboré d'une nouvelle série de complexes de métaux de transition avec le 4,4'-bis (salicylidèneimino)- diphenylethane (C₂₈H₂₄N₂O₂) caractérisés par

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie ultraviolette- visible et par voltampérométrie cyclique. Les données spectroscopiques infra-rouge confirment l'attachement du cation aux groupes donneurs O et N du ligand. L'étude électrochimique montre que la réduction du complexe du cuivre $[\text{Cu}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ s'effectue en deux étapes successives $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2] / [\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ et $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2] / [\text{Cu}^0_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$.

On peut citer aussi, l'étude faite par *I. Kaabi et coll. [88]*, concernant la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé organique base de Schiff tétradenté : le 4,4'-bis (acétylacétone diphényle éther) diimine et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et de Ni (II), suivie d'une étude de leurs comportement électrochimique. Ces composés, ont été identifiés à l'aide des méthodes physico chimiques d'analyse: IR, UV-Vis, ^1H RMN, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X et la voltamétrie cyclique en milieu organique (DMF– Bu_4NPF_6 0.1 M) sur électrode de platine. Le complexe de Cu(II) de formule $[\text{Cu}(\text{ligand})\text{Cl}_2]$ est mononucléaire tandis que les complexes de Co (II) $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{CoCl}_2)]\text{Cl}_2$, Cd (II) $[\text{Cd}(\text{ligand})(\text{H}_2\text{O})(\text{CdCl}_2)]$ et de Ni (II) $[\text{NiCl}_2(\text{ligand})\text{NiCl}_2]$ forment un dimère.

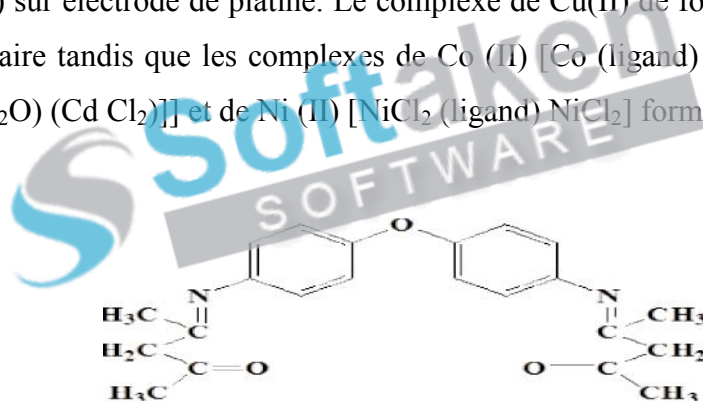


Figure A.7: Structure du ligand 4,4'-bis (acétylacétone diphényle éther) diimine.

Une autre étude similaire a été réalisée par *S. Benabid et coll. [89]* qui a synthétisé un nouveau ligand base de Schiff tétradenté : le 4,4'-bis [(4-diéthyl aminosalicylaldehyde) diphényl méthane] diimine (H_2L), obtenu par condensation de 4,4'-diaminodiphénylméthane avec 4-diéthylaminosalicylaldehyde, et de ses complexes de Cu (II), Co (II) et de Cd (II).

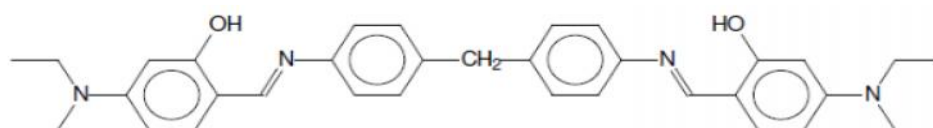


Figure A.8: Structure du ligand proposée par S. Benabid et coll.

You are using the evaluation version of PDF-Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

On peut citer aussi le travail de *L. Sibous et coll. [90]*, qui ont synthétisé de nouveaux ligands bases de Schiff par la condensation de 2-hydroxybenzaldehyde ou de 2,4-dihydroxybenzaldehyde et de 2,4-pentanedione avec le 4,4'-diaminodiphényl dans l'éthanol absolu dans un rapport molaire 2: 1 en donnant des ligands de forme H_2L tétradentés pour se coordonner avec les chlorure de Co(II), Ni(II) et Cd(II), conduisant à des complexes métalliques où le rapport métal : ligand est de 2 : 1. Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, UV-visible, spectroscopie de masse, RMN- 1H et DSC. Les Voltamogrammes cycliques de ces ligands et de leurs complexes dans le DMF ont été aussi discutés.

Y. B. Zemedet et A. S. Kumar [91] ont synthétisé quatre nouvelles bases de Schiff, à savoir le 4 - ((thiophène-2-yl) méthylèneamino) phénylsulfonamide (1), (2E) -2- ((5 - ((E) - (2-hydroxyphénylimino) méthyl) thiophène-2-yle) méthylèneamino) phénol (2), le 2- (5-méthoxy-2- hydroxybenzylidèneamino) phénol (3) et le N, N'-bis ((thiophène-2 yl) méthylène) benzène-1,2-diamine (4). Les structures chimiques des produits ont été confirmées par IR, RMN 1H , UV-vis, spectrométrie de masse et par analyse élémentaire. L'inhibition de la corrosion des bases de Schiff a été évaluée en utilisant une méthode de perte de poids dans une solution de 0,1 M HCl pour l'acier doux. Les bases de Schiff ont montré une bonne action inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux dans le milieu étudié.

Six bases de Schiff ont été préparées par *S. A. Matar et coll [92]*, en faisant réagir le 3,3'-dipaminodipropylamine avec différents dérivés de benzaldéhyde. Les structures de ces composés ont été confirmées par différents procédés spectroscopiques tels que la RMN 1H , la RMN ^{13}C et la spectrométrie de masse.

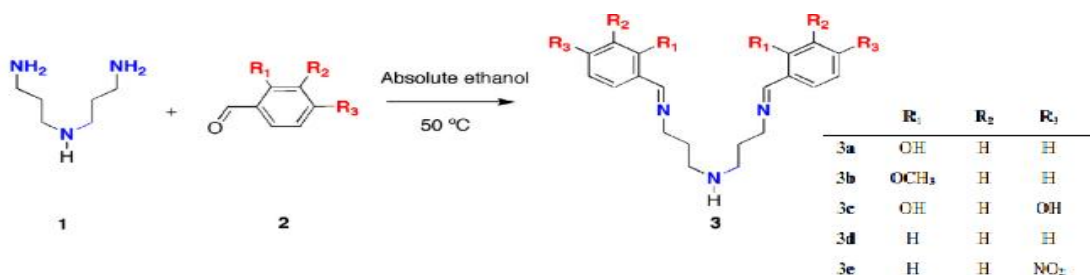


Schéma A.3

R. Golbedaghi et E. Alavipour [93] ont rapporté la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand base de Schiff macroculaire symétrique (H_2L) et des complexes apparentés

avec différents métaux. (H₂L) a été synthétisé par la réaction de condensation à un pot du 2-[2-(2-formylphénoxy)éthoxy] benzaldéhyde et du 2-aminobenzénethiol dans un rapport molaire 1: 2. La base acyclique de Schiff était caractérisée par une spectroscopie IR, RMN et par analyse élémentaire. En outre, les complexes métalliques synthétisés résultants dans ce travail ont été caractérisés par une analyse élémentaire, par conductivité IR et molaire dans tous les cas et par spectroscopie RMN pour le cas du complexe Cd (II).

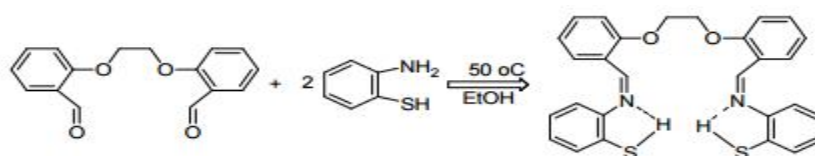


Figure A.9: La voie synthétique de la macrocyclique H₂L

A.N. Srivastva et coll. [94] ont synthétisé de nouveaux complexes binucléaires de formule générale [M₂ (PymL) X₃] (où: M = Cu (II), Ni (II), Co (II) ou Zn (II); X = Cl⁻ ou CH₃CO₂⁻ et PymL = C₁₃H₁₇N₄O₆) par condensation de la base Schiff (L) dérivée de la glycine en utilisant de la 2,3-butanedione, du 5-méthyl-2,6-pyrimidine-dione et du chlorure de métal / sel d'acétate. Les composés synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire, mesure de conductance, mesure magnétique, IR, UV-visibles, RMN¹H, RMN¹³C, EPR et ESI-MS. Les données spectrales IR suggèrent que la base de Schiff (L) se comporte comme un ligand tétradenté avec deux sites azotés et deux donneurs d'oxygène du groupe azométhine et un groupe carboxylique, respectivement, et le 5-méthyl-2,6-pyrimidine-dione se comporte comme un ligand tridenté avec deux atomes d'oxygène des atomes du groupe carbonyle et un atome d'azote du cycle pyrimidine.. Les données physico-chimiques suggèrent la géométrie octaédrique et la nature non électrolytique des complexes métalliques.

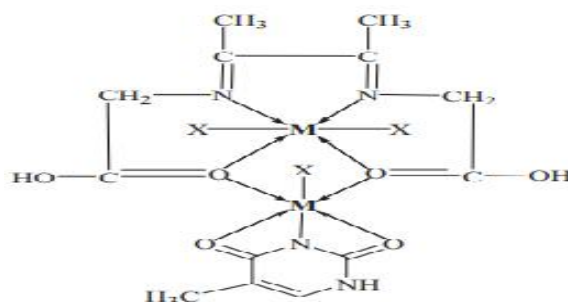


Figure A.10: Synthèse des complexes de métaux binucléaires [M₂ (PymL) X₃] (1-4).

Il est enfin à noter que l'ensemble des travaux ici évoqués, aussi bien en matière de synthèse des bases de Schiff que de leurs propriétés complexantes, est loin d'être exhaustif; les publications et ouvrages évoqués dans la littérature et qui traitent d'un tel domaine étant extrêmement divers et variés.

I. 4. 2/B. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Plusieurs formulations de composés, susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieux acides [95], peuvent être proposées. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [96]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [97]. Les molécules organiques principalement celles possédant des hétéro-atomes, sont utilisées pour inhiber la corrosion du fer dans ces milieux. Il est rapporté dans la littérature, que les composés organiques contenant l'atome d'azote, tels que les azoles [98], les imidazolines [99], les amines alkyliques et les aryliques [100] sont performants en milieu acide. En général, l'efficacité inhibitrice d'un composé organique dépend principalement de son aptitude à s'adsorber sur la surface métallique. L'effet d'inhibition de l'aniline [101], anilines P-substitués et anilines N-substitués est attribué à l'interaction des électrons π du cycle aromatique avec les orbitales «d» non saturées du fer. En étudiant une série d'amines secondaires, et une série d'imines, Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont été évoqué traitant particulièrement, de l'inhibition de la corrosion du fer et de ses alliages dans le milieu acide. Nous décrirons d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion acide en utilisant les bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi ces travaux les plus synthétiques, nous citerons la revue publiée par *Schmitt en 1984* «Application of inhibitors for acid media» [102]. *Hackerman* a conclu que le pouvoir inhibiteur est lié à la structure de la molécule, et que les électrons π renforcent la charge, de l'hétéroatome. Son étude a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure

efficacité inhibitrice [103]. Selon *Every et Riggs* [104], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou le soufre.

H. Keles et coll. [105] ont étudié l'influence d'une base de Schiff: 2-[(4-phénoxyphénylimino) méthyl] -phénol (APS) sur la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1,0 M à différentes températures (25-55°C), en utilisant des mesures électrochimiques. L'efficacité d'inhibition a augmenté à mesure que la concentration d'APS et la température augmentaient. Ils ont constaté que l'adsorption pour APS sur l'acier doux est conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir dans toutes les températures étudiées. Les paramètres thermodynamiques (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads}) pour l'adsorption APS ont été calculés et discutés à chaque température. La dépendance temporelle de l'acier doux dans la solution de HCl 1,0 M en l'absence et en présence d'APS a également été étudiée. La morphologie de la surface de l'acier doux a été examinée par l'analyse MEB.

Des études encore très récentes montrent que l'utilisation des méthodes de chimie quantiques à l'inhibition de la corrosion par les molécules organiques, donne des résultats très satisfaisants en reliant les paramètres réactifs théoriques à l'efficacité inhibitrice des molécules utilisées. *M.S. Masoud et coll.* [106], par l'utilisation de trois méthodes théoriques: Ab initio Hartree-Fock, MP2 et DFT, ont établi une corrélation entre l'efficacité inhibitrice des amino-pyrimidines et les paramètres réactifs théoriques à savoir : la charge négative totale (TNC), le volume de la molécule inhibitrice (MV), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ), la dureté globale (η), la mollesse (s) et le nombre d'électrons transférés entre la molécule inhibitrice et le fer. Ils ont établi aussi une meilleure corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

S.K. Saha et coll. [107] ont synthétisés et utilisés trois ligands bases de Schiff à savoir, (E) -4 - ((2- (2,4-dinitrophényl) hydrazono) méthyl) pyridine (L1), (E) -4- (2-(pyridin-4-ylméthylène) hydrazinyl) benzonitrile (L2) et (E) -4 - ((2- (2,4-dinitrophényl) hydrazono) méthyl) phénol (L3) comme inhibiteurs de corrosion sur de l'acier doux dans le milieu HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition a été étudiée par la perte de poids et plusieurs méthodes analytiques telles que la polarisation potentiodynamique et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus expérimentalement ont révélé que: L3> L1> L2. Les résultats électrochimiques ont montré que les inhibiteurs sont de

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

type mixte. La microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisée pour examiner le film protecteur formé sur la surface de l'acier doux. L'adsorption ainsi que la capacité d'inhibition des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux ont été étudiées par calcul chimique quantique et simulation dynamique moléculaire (MD). Dans les calculs chimiques quantiques, les structures optimisées pour la géométrie des inhibiteurs de base de Schiff, la distribution de la densité électronique dans les indices HOMO, LUMO et Fukui de chaque atome ont été utilisées pour leur mode d'interaction possible avec la surface d'acier doux.

Le travail de *D.Daoud et coll. [108]* a été consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une nouvelle série de bases de Schiff hétérocycliques de la famille quinoléine et thiophène telles que DBTDA, SB, L_1 , L_2 et L_3 . Leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M ont été examinées à différentes concentrations et températures par les mesures de la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage. Les courbes de polarisation ont révélé que les substances étudiées agissent essentiellement comme des inhibiteurs mixtes et leurs efficacités d'inhibition augmentent avec une concentration croissante. L'adsorption de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que l'inhibition de ces composés est due à la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Les paramètres de la chimie théoriques de ces dérivés ont été calculés à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p). Une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées et les paramètres chimiques quantiques a été trouvée.

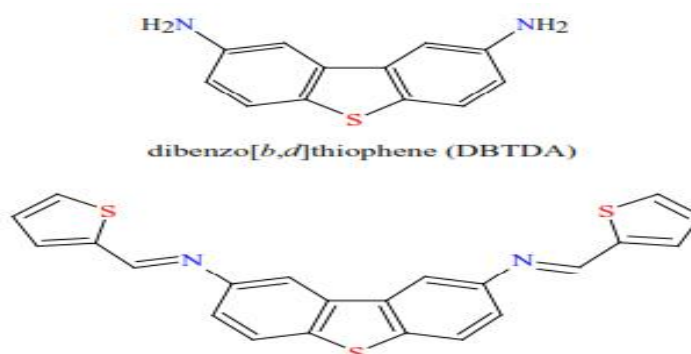


Figure B.1: Structures chimiques des inhibiteurs synthétisés.

H. Hamani et coll. [109] ont étudié l'effet d'adsorption et d'inhibition des composés d'azométhine: $\text{PhN} = \text{NAC}$ ($\text{COCH}_3 = \text{NC}_6\text{H}_4\text{Y}$ { $\text{Y} = \text{OCH}_3$ (SB1), CH_3 (SB2), H (SB3), Br (SB4) et $\text{Y} = \text{Cl}$ (SB5)}) sur l'acier doux dans une solution HCl 1 M à 25°C , en utilisant des mesures gravimétriques, la voltamétrie cyclique, la spectrométrie UV-vis et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmentait avec l'augmentation de la concentration d'azométhine SB1-SB5. L'adsorption de chaque inhibiteur sur la surface de l'acier doux, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats de la voltamétrie cyclique ont montré que la présence des composés d'azométhine diminue la densité de charge dans la région transpassive. Les spectres d'absorption UV-visible de la solution contenant l'inhibiteur après l'immersion de l'échantillon d'acier doux indiquent la formation d'un complexe de Fe (SB5). Les observations de MEB et d'EDX confirment l'existence d'un film protecteur sur la surface métallique. Une étude de l'influence de la température ($25\text{-}55^\circ\text{C}$) et des conditions hydrodynamiques (0 à 2000 tr/min) sur l'inhibition de la corrosion des composés d'azométhine a été également effectuée [110].

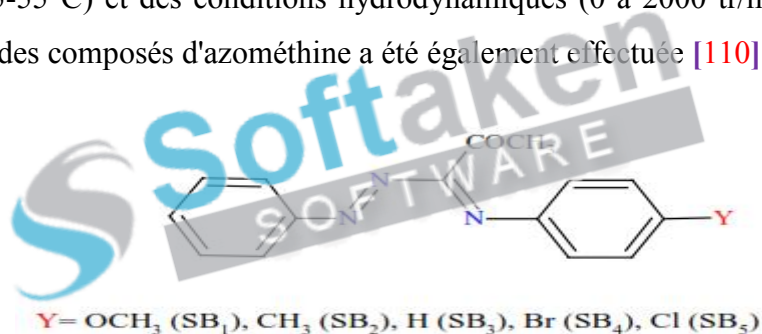


Figure B.2: Les structures des composés d'azométhine analysés SB1-SB5

Les mêmes auteurs [111] ont étudié l'effet inhibiteur du 1- (4-nitrophénylo-imino) - 1- (phénylhydrazono) -propan-2-one (NO_2AM) pour l'acier doux dans la solution de HCl 1 M en utilisant les mesures de perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température. Certains paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été calculés et discutés. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les études de polarisation ont montré que l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Le MEB a été réalisée pour l'analyse de surface des échantillons d'acier doux des inhibés et inhibés. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a

été utilisée pour les calculs théoriques. Les résultats obtenus à partir de mesures expérimentales et ceux des calculs théoriques sont en bon accord.

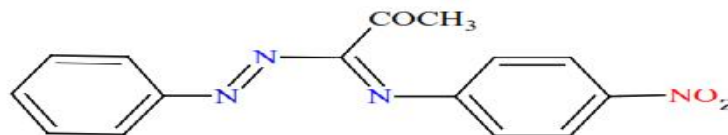


Figure B.3: Structure chimique de la 1- (4-nitrophénylo-imino) -1 (phénylhydrazono) -propan-2-one (NO₂AM).

Une nouvelle base de Schiff à savoir : 1,13-bis -[(2-hydroxynaphtaldehyde) 4,7,10-trioxatridécane diimine] (HNTTD) a été synthétisée par *S. benabid et coll. [112]* et son comportement vis-à-vis de la corrosion dans la solution d'acide chlorhydrique 1 M sur l'acier doux X48 a été étudié en utilisant la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les calculs chimiques quantiques. Toutes les mesures ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Les courbes de polarisation indiquent que le composé étudié agit comme un inhibiteur de type mixte. L'adsorption de HNTTD sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion a été étudié en utilisant des calculs DFT. Les paramètres structuraux et électroniques ont été calculés et discutés. Les résultats des études AFM ont encore confirmé le pouvoir inhibiteur de HNTTD.

B.E.M. EL-Gendy et coll. [113] ont étudié l'effet d'inhibition de la base de Schiff BESB6 sur le processus de corrosion de l'acier au carbone X52 en milieu HCl 0,5 M. Pour ce but, ils ont utilisé des techniques électrochimiques telles que des courbes de polarisation potentiodynamique et la perte de masse. Il a été montré que la base de Schiff BESB6 présente une efficacité d'inhibition remarquable sur la corrosion de l'acier au carbone. Les mesures de polarisation indiquent que l'inhibiteur étudié agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte avec un contrôle prédominant de la réaction cathodique. L'efficacité d'inhibition dépend de la concentration d'inhibiteur et atteint 95% à 001 M de BESB6. L'inhibition remarquable de BESB6 se traduit par le blocage de la surface de l'électrode par adsorption de molécules inhibitrices à travers des centres actifs. L'adsorption de la molécule BESB6 sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Le potentiel de di-(m-formylphénol)-1,2-cyclohexandiimine comme inhibiteur de corrosion a été étudié par *A. karimi et coll. [114]* dans 1 mol/L HCl en utilisant la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les mesures de chronoamperométrie. Toutes les mesures électrochimiques suggèrent que ce composé est un excellent inhibiteur de corrosion pour l'acier doux et l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. L'effet de la température avec l'addition de la base de Schiff a été étudié dans un intervalle allant de 25 °C à 65 °C. L'adsorption de cet inhibiteur suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur de l'énergie d'activation et les paramètres thermodynamiques tels que ΔH_{ads} , ΔS_{ads} , K_{ads} et ΔG_{ads} ont été calculés par les courants de corrosion à différentes températures en utilisant l'isotherme d'adsorption. La morphologie de la surface de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB).



Figure B.4: Structure générale de la base de Schiff étudiée.

H.M. Abd El-Lateef et coll. [115] ont synthétisé et étudié l'effet inhibiteur de deux bases de Schiff hétérocycliques contenant l'azote à savoir le 5-bromo-2-[(E)-(pyridin-3-ylimino) methyl]phenol (**HBSAP**) et le 5-bromo-2-[(E)-(quinolin-8-ylimino)methyl]phenol (**HBSAQ**) sur la corrosion de l'acier au carbone C1018 dans une solution contenant un mélange de 3,5 % NaCl + 0,1 M HCl à différents temps d'immersion dans le domaine de température variant de 20 à 50 °C. Les données électrochimiques enregistrées ont prouvé que la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ces résultats ont été confirmés par les essais d'impédance où ils ont observé que l'effet de l'addition d'inhibiteurs apparaît par une augmentation de la résistance et particulièrement par une forte réduction de la capacité de la double couche. L'efficacité maximale de protection a excédé 92 % à 10^{-3} mole l^{-1} de **HBSAQ**. La protection contre la corrosion a pu être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs et la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir par une forte

You are using the evaluation version of PDF-Chapman. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

interaction conjointe chimique et physique sur la surface métallique. L'utilisation de la méthode théorique DFT/ B3LYP avec la base 6-31G (d,p) a établi une corrélation entre l'efficacité inhibitrice des produits étudiés et les paramètres théoriques comme ils ont aussi pu établir une bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

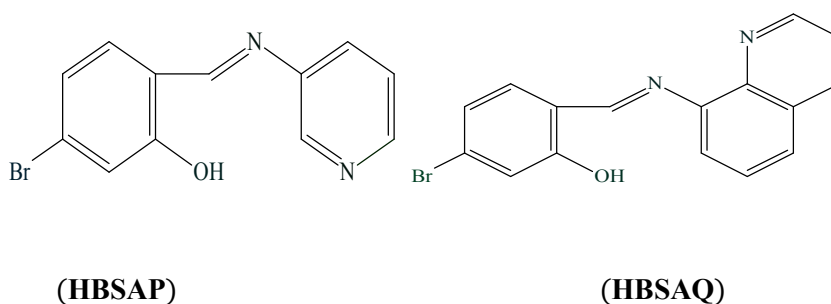


Schéma B.1

Dans le même contexte *K.R. Ansari et M.A. Quraishi [116]* ont examiné l'effet inhibiteur des bases de Schiff (**PI**) et (**MI**) sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide sulfurique à 20 %. Les résultats indiquent que les bases de Schiff (**PI**) et (**MI**) inhibent le processus de corrosion et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Ces résultats montrent également que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes de corrosion et que leur adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. La corrélation entre l'inhibition de la corrosion et la structure moléculaire a été étudiée par l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p). Les paramètres de chimie computationnelle tels que: E_H , E_{LH} , le gap (ΔE), le moment dipolaire (μ), montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

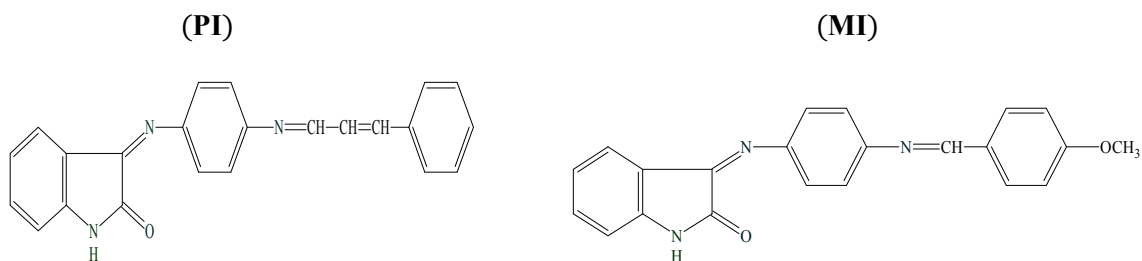


Schéma B.2

1.4.3/C. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques utilisés comme agents antibactériens et antifongiques

Des études ont montré que la présence d'une paire isolée d'électrons dans une orbite hybridée Sp^2 d'un atome d'azote du groupe azométhine présente un intérêt chimique et biologique considérable. La présence d'hétéro-atomes tels que l'oxygène et l'azote sont également utiles dans l'activité biologique des azométhines. Les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes. Les activités antimicrobiennes et antifongiques des azométhines sont affectées par le type de substituants au fragment aldéhyde ou amine tels que les dérivées de l'o-carboxyméthylchitosane (CMCh), des benzaldéhydes p-substitués, du salicylaldéhyde et du 2-aminophénol. La relation structure-activité (SAR) des azométhines dérivées du 5-chlorosalicylaldéhyde a montré que l'hydrophilie et l'aromatique sont des paramètres importants pour l'activité biologique et la nature électronique (élimination et donation d'électrons) du substituant affecte significativement l'activité des azométhines.

Mkpenie et coll. [117] ont synthétisé des azométhines substituées par O-, M et P-méthyle par condensation d'amines aromatiques appropriées (o-, m- et p-toluidine) avec des benzaldéhydes. La sensibilité des bactéries et des champignons a été évaluée par les microorganismes. Les activités antifongiques et antibactériennes sont affectées par la position des substituants dans le cycle aryle des azométhines. Les résultats de l'activité antimicrobienne ont montré que le groupe méthyle substitué aux méta-et para-positions présentait plus d'activités antifongiques et antibactériennes par rapport aux dérivés ortho ou non substitués. L'effet des substituants sur l'activité biologique des azométhines a été étudié par *Joshi et coll. [118]*, En utilisant des azométhines dérivées de la condensation de l'oxindol, de l'acide 4-méthyl anthranilique, de l'acide 4-méthoxyanthranilique, de l'acide 4-nitroanthranilique, de l'acide 4-chloroanthranilique et de l'acide 4- l'acide hydroxyanthranilique, les résultats des activités antifongiques et antibactériennes in vitro ont montré que les azométhines d'acide 4-chloroanthranilique présentaient une activité maximale.

Les bases de Schiff dérivées du 2-nitrobenzaldéhyde avec des acides aminés (glycine, méthionine) et leurs complexes $Co(II)$, $Ni(II)$ et $Cu(II)$ ont été synthétisées par et

caractérisées par *B.K. Singh et coll. [119]* en utilisant diverses techniques physico-chimiques. D'après les études spectrales, ils ont conclu que les ligands agissent comme une molécule bidentée, qui coordonne le métal à travers l'azote de l'azométhine et l'oxygène du carboxylate. La structure moléculaire des complexes a été optimisée par les calculs MM2 et suggère une géométrie plane carrée. Les ligands et leurs complexes métalliques ont été testés *in vitro* contre *Streptococcus*, *Staph*, *Staphylococcus aureus* et *Escherchia coli* afin d'évaluer leur potentiel antibactérien. Les résultats indiquent que l'activité biologique augmente sur la complexation.

Dans cette étude, *S. Durmuş et coll. [120]* ont synthétisé différents dérivés bases de Schiff de disulfure dimérique. Les activités antibactériennes et antifongiques de ces composés synthétisés ont été étudiées *in vitro* contre certains agents pathogènes humains par la méthode de diffusion: (*Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* et *Candida albicans*, *C. tropicalis*, *C. guilliermondii* et *C. glabrata*). Les microorganismes d'essai ont été isolés des patients qui ont été utilisés à l'hôpital de la faculté de médecine de l'Université Duzce. Les antibiotiques standards (Cefotaxime, Amoxicilline / clavulanacide) et les antibiotiques antifongiques (Posaconazole) ont été utilisés comme témoins et les résultats ont été comparés. Le résultat a indiqué que l'activité antimicrobienne des dérivés présentait moins d'activité contre les bactéries par rapport à AMC30 (Amoxicilline / acide clavulanique), mais très efficace contre les bactéries par rapport au CTX30 (Cefotaxime). En outre, les composés présentaient moins d'activité contre la levure.

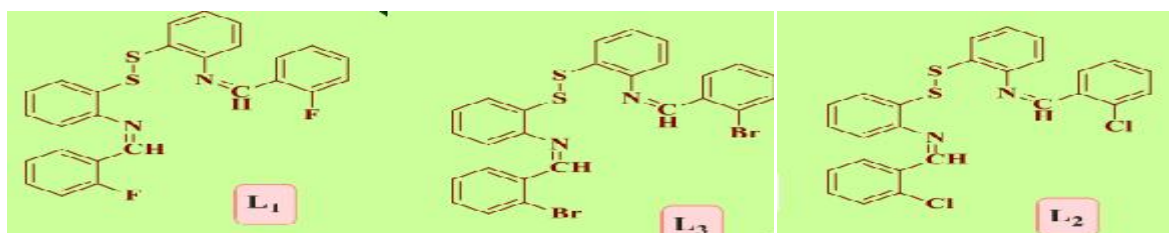


Figure C.1 : Synthèse des dérivés bases de Schiff de disulfure dimérique.

Au total, cinq nouveaux dérivés de complexes métalliques de 2N-salicylidène-5-(p-nitrophényl)-1,3,4-thiadiazole (HL) avec les ions métalliques Vo(II), Co(II), Rh(III), Pd(II) et Au(III) ont été préparés avec succès dans un milieu alcoolique par *E. Yousif et coll. [121]*.

Les complexes obtenus sont caractérisés quantitativement et qualitativement en utilisant la

micro-analyse élémentaire, la spectroscopie FTIR, la spectroscopie UV-vis, la spectroscopie de masse, la RMN ^1H et ^{13}C , la susceptibilité magnétique et les mesures de conductivité. À partir de l'étude spectrale, tous les complexes sont obtenus en tant que structure monomère et les fragments du centre des métaux sont quatre coordonnés avec une géométrie plane carrée, à l'exception des complexes Vo(II) et Co(II) qui présentaient respectivement une géométrie pyramidale et tétraédrique carrée. L'activité préliminaire de dépistage antibactérien contre les souches bactériennes testées a révélé que les complexes 1-5 ont montré une activité modérée légèrement plus élevées par rapport au ligand (HL).

On peut aussi citer l'étude faite par l'un des membres de notre laboratoire *M. Mesbah et coll.* [122], concernant la synthèse de trois nouveaux ligands bases de Schiff (I-III) par une réaction de condensation avec des rapports molaires 1:2 de sulfate de 4,4'-diaminodiphényle et de pyrrol / thiophène / furane-2-carboxaldéhyde dans l'éthanol. Les structures des bases de Schiff ont été identifiées par analyse élémentaire, UV-vis, FT-IR et RMN ^1H . Les produits ont été obtenus avec d'excellents rendements. D'autre part, les activités antibactériennes et antifongiques *in vitro* des composés synthétisés ont été étudiées à l'aide de la méthode de diffusion du disque. Les bases de Schiff synthétisées individuellement présentaient des degrés variables d'effets inhibiteurs sur la croissance des espèces microbiennes testées.

Une série de nouveaux complexes de coordination de Cu (II) , Co (II) , Ni (II) , Zn (II) , Hg (II) , Mn (II) et Fe (III) avec la base de Schiff 3-chloro- N' - [(1E) - (2-hydroxy phényl) méthylène] -6-méthoxy-1-benzothiophène-2-carbohydrazide (HL) a été synthétisée et caractérisée par *D. Vivekanand et coll.* [123], en utilisant l'analyse élémentaire, les mesures de conductivité électrique, les spectres IR, RMN ^1H , les données de spectrométrie de masse, spectres électroniques, RPE, ATG et les données DRX. La base de Schiff se comporte comme un ligand tridentate ONO donneur en formant des complexes de stœchiométrie type ML_2 (métal-ligand) pour Cu (II) , Co (II) , Ni (II) et Mn (II) et une stœchiométrie type ML pour les complexes de Zn (II) , Hg (II) , et Fe (III) . Tous les complexes sont colorés et non-électrolytes. Les complexes de Cu (II) , Co (II) , Ni (II) , Mn (II) et Fe (III) ont montré une géométrie octaédrique tandis que le Zn (II) et Hg (II) présentent une géométrie tétraédrique. Le ligand et ses complexes métalliques ont été sélectionnés pour leur activité antibactérienne contre *E. coli* et *S. aureus* et l'activité antifongique contre *A. Niger* et *A. flavus*.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

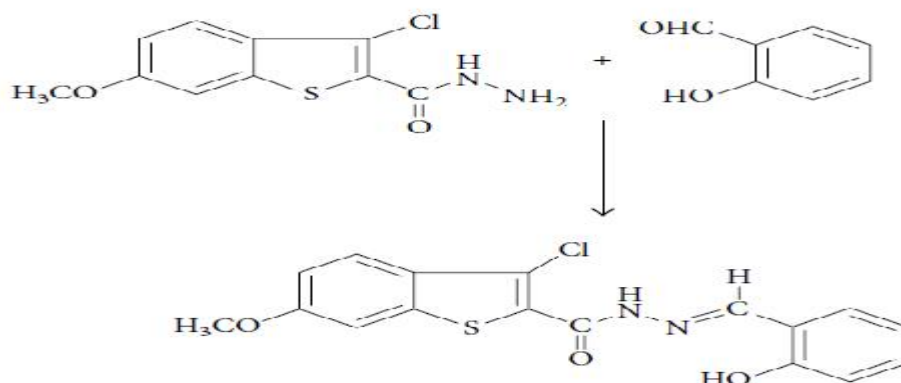


Figure C.2: Synthèse du ligand HL.

N. Mahalakshmi et coll. [124] ont dérivé de nouvelles formes de complexes binucléaires de base de Schiff en utilisant différents métaux de transition à leur état d'oxydation stable: Cu(II), Ni(II) et VO(II). Le 3,3', 4,4'-tétramino-biphényle et le 2-aminobenzaldéhyde ont été condensés pour former un nouveau ligand base de Schiff ayant un groupe N4 responsable pour une meilleure chélation aux centres métalliques (**Figure C.3**). Le ligand libre et ces complexes métalliques ont été criblés pour leurs activités antimicrobiennes contre les espèces suivantes: *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Les valeurs de MIC observées indiquent que les complexes ont une activité antimicrobienne plus élevée. Les complexes métalliques Cu (II), Ni (II) et VO (II) ont une activité antimicrobienne plus élevée que le ligand.

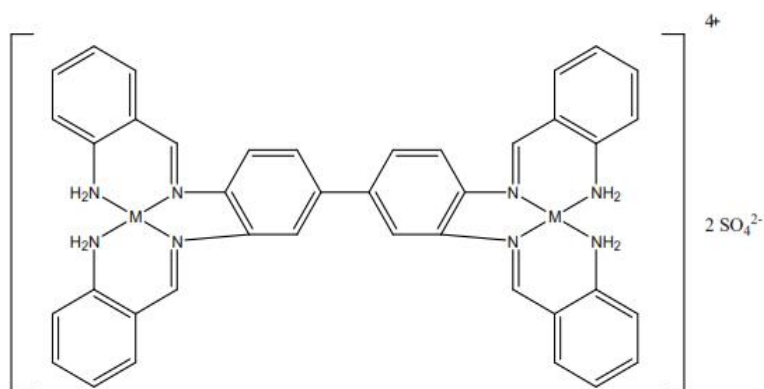


Figure C.3: [Cu (II), Ni (II) et VO (II)] ont été préparés en condensant 3,3', 4,4'-tétramino-biphényle et 2-aminobenzaldéhyde.

I.5. Conclusion

Les bases de Schiff sont considérées comme une classe très importante de composés organiques en raison de leur capacité à former des complexes avec des ions de métaux de transition. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion constitue un moyen de lutte contre la dégradation des métaux et des alliages relativement récents. Plusieurs études ont rapporté que l'efficacité inhibitrice d'une base de Schiff était beaucoup plus grande que ses molécules précurseurs en raison de la présence du groupe imine $-C=N-$ dans la molécule. Leur efficacité est également liée à la composition chimique, à la structure moléculaire et à son affinité pour la surface métallique. Les nombreuses études consacrées à ces composés ont abouti à des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion définis (couples métal/milieu corrosif). Les bases de Schiff sont des conducteurs prometteurs pour la conception d'agents antimicrobiens et antifongiques plus performants, Depuis elles sont parmi les molécules ayant un potentiel thérapeutique pour le traitement de diverses maladies humaines. Par conséquent, il est fortement nécessaire d'explorer les aspects moléculaires du mécanisme d'action affectés par les complexes des bases de Schiff afin que nous puissions utiliser une vaste gamme d'antimicrobiens.

Références bibliographiques

- [1] C. GREGORY, Encyclopædia Universalis. France S.A (1985).
- [2] H. S. Schiff, Ann. Chim. Paris (1864) 113–118.
- [3] R. Sreekumar, C. N. Pillai, *Tetrahedron: Asymmetry*. 4 (1993) 2095-2100.
- [4] A. Geronikaki, D. Hadjipavlou–Litina, M. Amourgianou, *IL Farmaco*. 58 (2003) 489-495.
- [5] G. Solomons. C. Fryhle. Chimie organique. 7ème. Edition Dunod (2000) 55.
- [6] P.Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, B. Busonera, G. Poni, C. Alba Cabras, P. La Colla, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 11(2003) 4785-4789.
- [7] E.S. Aazam, A.F. EL Hussein, H.M. Al-Amri, *Arabian Journal of Chemistry*. 5 (2012) 45–53

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [8] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs. (1969).
- [9] F.O. Nwosu, M. M. Muzakir, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 1663–1673.
- [10] M. Larouj, H. Lgaz, S. Houda, H. Zarrok, H. Bourazmi, A. Zarrouk., A. Elmidaoui, A. Guenbour, S. Boukhris, H. Oudda, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 3251–3267.
- [11] A. Bousskri, A. Anejjar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, S. Jodeh, M. Zougagh, E.E. Ebenso, B. Hammouti, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1000–1008.
- [12] H. Hachelef, A. Benmoussat, A. Khelifa, D. Athmani, D. Bouchareb, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 1751–1758.
- [13] J.P. Millet, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), *Pitesti*. (2008).
- [14] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [15] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media: a review. *Materials Letters*. 62 (2008) 113–116.
- [16] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne. 12 (1993) 165-205.
- [17] R. Mehibil, mémoire de magister "Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium", Université de Skikda (2008).
- [18] K. Rouibah, mémoire de magistère " Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", Université Kasdi Merbah Ouargla (2003).
- [19] W. Deng, P. Lin, Q. Li, Mo, G, *Corrosion Science*. 74 (2013) 44-49.
- [20] Matériaux Métalliques, "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie ": Les différentes formes de corrosion aqueuse.
- [21] S. Kherraf, mémoire de magister "comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs", Université de Skikda (2008).
- [22] S. Khireche, mémoire de magister "Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl", Université de Tizi-ouzou.
- [23] C. Defontaine, " Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré", *Journée thématique* (2011).

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [24] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars and Cie, paris. 644 (1963) 312-313.
- [25] M. Pourbaix; « Notions fondamentales, Aspects électrochimiques de la corrosion » Chapitre III ; matériaux Métalliques- Phénomènes de Corrosion. Leçons en Corrosion Electrochimique (Cefracor Ed); (1975).
- [26] H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4 (1948) 611-618.
- [27] P. Finishing, “pfonline”, *Finishing Industry*. (2013).
- [28] M.A. Dar, A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*. **63** (2011) 227-233.
- [29] H. E. NORMAN, Scope and importance of inhibitor technology, *Corrosion*, NACE. (1973) 28-41.
- [30] A.A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, J. Steinmetz, *Corrosion Science*. 80 (2014) 46-52.
- [31] V. Gentil, *Corrosion*, 4^{ème} éd., Rio de Janeiro: LTC (2003).
- [32] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Hand-book. (1999).
- [33] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC Press: Boca Raton, 21(1998) 80-95.
- [34] A. S. Yaro, A. A. Khadom, R. K. Wael, *Alexandria Engineering Journal*. 52 (2013) 129-135.
- [35] M. N. El-Haddad, *International Journal of Biological Macromolecules*. 55 (2013) 142-149.
- [36] A. C. Dutra, L. D. P. Nunes, Proteção Catódica técnicas de combate a Corrosão, 5ed, Rio de Janeiro: interciências (2011).
- [37] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London. 147 (1962).
- [38] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings , H. Leidheiser editor. *Science Press*, Princeton. (1979) 279.
- [39] J. O. M. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Muller, *Proc. Roy. Soc, London*. 74 (1963) 55-79.
- [40] G. Achary, H.P. Sachin, *Materials Chemistry and Physics*. 107 (2008) 44-50.
- [41] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corrosion Science*. 50 (2008) 55-61.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [42] Y. Abboud, A. Abourriche, *Materials Chemistry and Physics*. 105 (2007) 1-5.
- [43] J. Anacona, Y. Pineda, A. Bravo, *J. Camus, Med chem* (Los Angeles). 6 (2016) 467-473.
- [44] S. Kumar, D. N. Dhar, P N Saxena, *Journal of Scientific and Industrial Research*. 68 (2009) 181-187.
- [45] H.B. Gray; Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century
Proceedings of the National Academy of Sciences. U S A. 100 (2003) 3563-3568.
- [46] L. B. Rice, *Biochem Pharmacol*. 71 (2006) 991-995.
- [47] F. Baquero, *J Antimicrobial Chemotherapy*. 39 (Suppl.A) (1997) 1.
- [48] C.M. da Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. de Resende, V.B. Cleide, C.V.B. Martins, A. de Fatima, *J. Adv. Res*. 2 (2011) 1-8.
- [49] Z. Wang, J. Gao, J. Wang, X. Jin, M. Zou, K. Li, P. Kang, *Spectrochim. Acta A*. 83(2011) 511-517.
- [50] M. Shanmugam, K. Narayanan, M. Mahalakshmi, S. Kabilan, V. Chidambaranathan, *Spectrochim. Acta A*. 116 (2013) 394-400.
- [51] I. Ali, A. Haque, K. Saleem, M.F. Hsieh, *Bioorg. Med. Chem*. 21 (2013) 3808-3820.
- [52] U.K. Sharma, S. Sood, N. Sharma, P. Rahi, R. Kumar, A.K. Sinha, A. Gulati, *Med. Chem. Res*. 22 (2013) 5129-5140.
- [53] S.V. Bhandari, K. G. Bothara, M.K. Raut, A.A. Patil, A.P. Sarkate, V. J. Mokale, *Bioorg. Med. Chem*. 16 (2008) 1822-1831.
- [54] T. Hart, P. Shears, *Atlas de poche de microbiologie*, 1^{ère} édition, Medecine Sciences-Flammarion, Paris (1997).
- [55] A. Lwoff, *J. gen. Microbiol*. 17 (1957) 239-253.
- [56] E. Lolis, R. Bucala, *Nature Reviews Drug Discovery*. 2 (2003) 635-645.
- [57] M.R.J. Salton, K.S. Kim. Structure. In: Baron S, editor. *Medical Microbiology*. 4th edition. Galveston (TX): University of Texas Medical Branch at Galveston. (1996).
- [58] L.M. Prescott, J.P. Harley, D.A. Klein, *Microbiologie. De Boeck ed.* Bruxelles (1995) 1014.

- [59] S. B. Singh, J. F. Barrett, Empirical antibacterial drug discovery -foundation in natural products. *Biochemical Pharmacology*. 71(2006) 1006-1015.
- [60] J. Davies, D. Mazel, Comment la résistance vient aux bactéries. *Biofutur*. 170 (1997) 14-22.
- [61] A. Ros, Laboratoire de Bactériologie-Virologie, CHU de Saint-Etienne. 43 (1999) 179-181.
- [62] L. Margulis, D. Sagan, "L'univers bactériel", Collection Points, Série Sciences, Albin Michel. Paris (1989) 339.
- [63] J. M.T. Milton-Miller, *International Journal of Antimicrobial Agents*. 23 (2004) 209-212.
- [64] P. Courvalin, A. Philippon, Mécanismes biochimiques de la résistance bactérienne aux agents antibactériens. In : Le Minor L ; Véron M. eds. bactériologie médicale, Paris : *flammarion*. (1989) 332-355.
- [65] V. Jarleir, Mécanismes de résistance aux antibiotiques. *Antimicrob. agents. Chemother* (1997) 46.
- [66] C. Basset, Thèse de doctorat en chimie, Université des Antilles et de la Guyane, France (2011).
- [67] C. Viguié-Vallanet, N. Savaglio, C. Piat, C. Tourte-Schaefer, *Ann Dermatol Venereol*. 124 (1997) 696-699.
- [68] I. Accoceberry, T. Noël, Antifongiques: cibles cellulaires et mécanismes de résistance, *Thérapie*, 61 (2006) 195-199.
- [69] J. L. Fauchère, "Bactériologie générale et médicale", Ellipses Editions, Paris (2002) 365-368.
- [70] E. Richard, A. Alvarez-Barrientos, B. Pérez, L.R. Desviat, M. Ugarte, *J Pathol*. 213 (2007) 453-61.
- [71] L. Barros, M. J. Ferreira, B. Queiro's, I .C.F.R. Ferreira, P. Baptista, *Food Chemistry*. 103 (2007) 413-419.
- [72] S. M. Tharib, S.O. Gnan, G. B. A.Veitch, G.B.A, *Journal of Food Protection*. 46 (1983) 185-187.
- [73] S.G. Deans, G. Ritchie, *International Journal of Food Microbiology*. 5 (1987) 165-180.
- [74] O.F. Kunle, H.O. Egharevba, P.O. Ahmadu Standardization of herbal medicines: a review *Int J Biodivers Conserv*. 4 (2012) 101-112.
- [75] M.A. M. Hernandez, M. L. Mckee, T.S. Keizer, B.C. Yearwood, D.A. Atwood, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*. 3 (2002) 410-414.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [76] A. Dadgarnezhad, I. Sheikhoaeiand, F. Baghaei, *Anti –Corros, Method.* 51 (2004) 266.
- [77] Q. Sheng-Ying, W.X. Yue-Li, J. Zhang, *Chin. J. Chem.* 22 (2004).
- [78] V. P. Pfeiffer, B. Lubbe, T. Tsumaki. *Ann. chim.* 85 (1933) 503.
- [79] V. P. Pfeiffer, W. Christleit, T. Hesse, H. Pfitzer, H. Thielert, *J. Prakt. Chem.* 150 (1938) 261.
- [80] M. Gullotti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard, *Gazz. Chim. Ital.* 102 (1972) 855.
- [81] W. M. Coleman, L. T. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1705-1710.
- [82] P.G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 410–421.
- [83] P. Gurumoorthy, D. Mahendiran, *Journal of Molecular Structure.* 1080 (2015) 8898.
- [84] A. A. Ahmed, S. A. Ben Guzzi, *University Press Journal of Science and Its Applications.* 2 (2008) 83-90.
- [85] A. E. M.Salem, A. Shawky, I. H.A.Badr, M. M.H. Khalil, *Egy. J. Pure and Appl. Sci.* (2012) 63-70.
- [86] A. Saxena, *Advances in Applied Science Research.* 4 (2013) 152-154.
- [87] D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. A. Khan, G. M. Bouet. *Trans. Met. Chem.* 29 (2003) 245-250.
- [88] I. Kaabi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Transition Met. Chem.* 32 (2007) 666– 673.
- [89] S. Benabid, T. Douadi, H. Debab, M. De Backer, F. X. Sauvage. *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Nano-Met. Chem.* 42 (2012) 1–8.
- [90] L. Sibous, E. Bentouhami, A. Maïza, G. M. Bouet, M. A. Khan, *J. Sol. Chem.* 39 (2010) 511-521.
- [91] B. Zemedede, A. S Kumar, *Int. J. Chem Tech Res.* 7 (2014) 279-286.
- [92] S. A. Matar, W. H. Talib, M. S. Mustafa, M. S. Mubarak, M. A. AlDamen, *Arabian Journal of Chemistry.* 8 (2015) 850–857.
- [93] R. Golbedaghi, E. Alavipour, *Iranian Chemical Communication.* 4 (2016) 133-141.
- [94] A.N. Srivastva, N. P. Singh, C. K. Shriwastaw, *Arabian Journal of Chemistry.* 9 (2016) 48–61.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [95] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.* 20 (1985) 63.
- [96] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska, S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.* 14 (1986) 8.
- [97] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India. 3 (1987) 2733-2735.
- [98] M. Elayyachy, M. Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdani, B. Hammouti, F. Malek, A. Elidrissi, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 281-285.
- [99] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Applied. Surface. Science.* 246 (2005) 108-116.
- [100] W. Jerzykiewicz, M. Kozupa, *Przem. Chem.* 68 (1989) 443-448.
- [101] H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han, *Corrosion.* 54 (1998) 721.
- [102] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.* 19 (1984) 165-170.
- [103] N. Harkerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London. 147 (1962) 166-172.
- [104] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.* 3 (1964) 46-47.
- [105] H. Keles, *Chemistry and Physics.* 130 (2011) 1317– 1324.
- [106] M.S. Massoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2387– 2396.
- [107] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17898-17911.
- [108] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21-37.
- [109] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Measurement.* 94 (2016) 837–846.
- [110] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 71 (2017) 388–404.
- [111] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R. A. Rikkouh, S. Chafaa, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 801 (2017) 425–438.
- [112] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement.* 99 (2017) 53–63.

- [113] B. E. M. EL-Gendy, S.T. Atwa, A. A. Ahmed, A.Y. EL-Etre, *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 3 (2016) 47–54.
- [114] A. karimi, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvan Avei, *J. Cent. South Univ.* 23 (2016) 249–257.
- [115] H. M. A. El-Lateef, A.M. Abu-Dief, L.H. Abdel-Rahman, E.C. Sañudo, N. Aliaga-Alcalde, *J. Electroanal. Chem.* 743 (2015) 120–133.
- [116] K. R. Ansari, M.A. Quraishi, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 54 (2015) 145–154.
- [117] V. N. Mkpenie, I.V. Mkpenie, E.E. Essien, *Der Pharma Chemica* 7 (2015) 330-334.
- [118] A. Joshi, O. Ram, N. Kumar, V. Chowdhary, *Int J Comp Appl* 0975-8887, National Conference on Innovations and Recent Trends in Engineering and Technology. NCIRET. 14 (2014).
- [119] B. K. Singh, H.K. Rajou, A. Prakash, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 94 (2012) 143-151.
- [120] S. Durmuş, A. Dalmaz, G. Dülger, D. B. Kadioğlu, *The EuroBiotech Journal*, 1 (2017) 1-4.
- [121] E. Yousif, A. Majeed , K. Al-Sammarae , N. Salih, J. Salimon , B. Abdullah, *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2017) 1639–1644.
- [122] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli , S. Issaadi S. Bokazoula, S. Chafaa, *Journal of Molecular Structure*, 1151 (2017) 41-48.
- [123] V. D. Biradar, B. H. M. Mruthyunjayaswamy, *Hindawi Publishing Corporation, The Scientific World Journal*. 2013 (2013) 1-13.
- [124] N. Mahalakshmi, R. Rajavel, *Arabian journal of chemistry*. 7 (2014) 509-517.

CHAPITRE II

Méthodes d'études et conditions expérimentales

Méthodes d'études et conditions expérimentales

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes méthodes d'étude utilisées dans la séparation, la purification et la caractérisation (physicochimique et morphologique) et d'élaboration (électrochimique). Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons. Nous ferons également une mise au point sur l'origine des matériaux utilisés comme support aux travaux réalisés, ainsi qu'une description succincte des appareillages et des principes de mesure afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyse

La synthèse d'un produit chimique nécessite son identification. Pour cela, on utilise les techniques d'analyses spectroscopiques (UV-Vis, IR, RMN, Spectroscopie de masse et RX pour les produits cristallins), thermiques (DSC, ATD et ATG) et électrochimiques (voltamétrie cyclique). Généralement on précède ces techniques par une analyse élémentaire.

II.1.1. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince ou chromatographie planaire est une technique couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse (CCM analytique) ou de purification (CCM préparative). La pureté des produits synthétisés a été contrôlée sur couche mince en utilisant des plaques en gel de silice, dont l'éluant est un mélange de deux solvants dichlorométhane / éthanol dans un rapport de 9/1(v/v). La révélation des produits réactionnels a été réalisée à l'aide d'une lampe UV, model Fischer.

II.1.2. Méthode de mesure du point de fusion : Banc Kofler

Les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés sur un appareil Wagner and Munz_Heizbark system Kofler type WME. Cette mesure a été réalisée au Département de Génie des Procédés de l'Université de Sétif-1-.

II.1.3. L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique qui a pour but de déterminer le pourcentage de chaque élément constitutif de la molécule à étudier, et ainsi on peut déterminer le nombre de chaque atome de cette molécule et de sa formule brute.

Les compositions centésimales en éléments C, H et N ont été effectuées par le Service Central d'analyse du CNRS de l'I.C.S.N., Gif sur Yvette (France) .

II.1.4. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau [1,2].

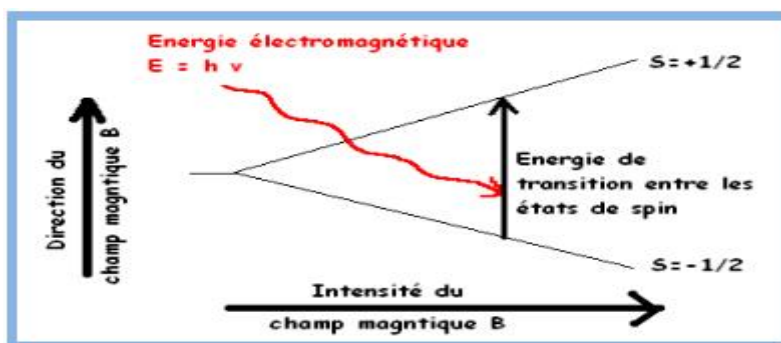


Figure II.1: Energie de transition entre les deux états de spin en fonction du Champ magnétique B.

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman BRUCKER Advance 300 MHz à l'université de Rennes France. Les spectres ont été effectués sur des échantillons dissous dans DMSO-D6. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

II.1.5. La spectroscopie d'absorption UV-visible

Cette technique est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. La spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [3]. Les spectres UV-visible des deux ligands et de leur complexes ont été enregistrés dans le DMF à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICAM. Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

II.1.6. La spectroscopie d'absorption Infra Rouge

II.1.6. 1. Principe de la spectroscopie d'absorption Infra Rouge

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire [4]. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs

d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges des produits synthétisés ont été enregistrés en mode transmission sur le domaine $400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ sur un spectromètre Perkin-Elmer Système série 1000 FT-IR. Les échantillons solides ont été préparés sous forme de micro-pastilles à base de KBr anhydre en appliquant une pression de 05 tonnes. Le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres aux échantillons synthétisés.

II.1.7. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (mass spectrometry M.S) est une technique physique d'analyse et de détection extrêmement sensible qui permet d'identifier des molécules par mesure de leur masse, d'aider à la détermination et à la caractérisation de leurs structures chimiques. Elle est souvent couplée avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange) [5]. Le spectromètre de masse comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z (ou m/q , q représentant la charge) des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées [6]. Le spectre de masse a été déterminé en utilisant les conditions de la technique EI à 70 eV et enregistré sur un appareil Hewlett-Packard MS-5988 GC-MS (France).

II.1.8. l'analyse thermique

Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température [7,8]. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). L'analyse thermique différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un certain cycle de températures [9].

You are using the evaluation version of PDF Element. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Les expériences ont été réalisées à l'université de Rennes sur un appareil SETARAM, sous air, de 20 à 600°C. La vitesse de chauffe adoptée est de 10°C/min, avec une dizaine de milligrammes du produit dans un creuset en alumine au fléau d'une balance, qui se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'analyse calorimétrique différentielle, cherche à mesurer le flux de chaleur entre l'échantillon et le four. Pour se faire un ensemble de thermocouples montés en série, on tapisse la paroi externe de la cellule contenant l'échantillon. L'appareil d'analyse utilisé dans ces travaux est de type (Perkin Elmer modèle 4) basé sur le principe de compensation de puissance. Un signal proportionnel à l'échantillon et à la référence ($\Delta H/\Delta T$) est enregistré.

II.1.9. La diffraction des rayons X (RX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$n\lambda = 2d \sin \theta$: ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : distance de deux plans réticulaires,

θ : angle d'incidence des rayons X.

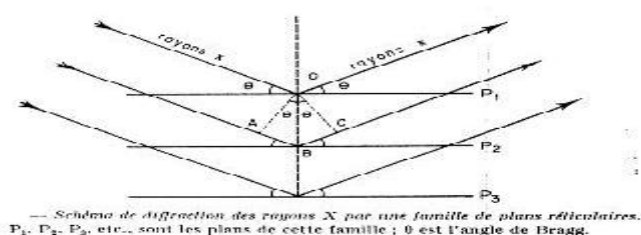


Figure II.2: de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

II.2. Techniques électrochimiques

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal. Pour la corrosion de l'acier doux, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques associées aux mesures gravimétriques. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption des composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...). La méthode d'analyse de topographie de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.1. Méthode électrochimique stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [10]. Le tracé des courbes de polarisation constitue une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global régissant l'interface métal-solution. Cependant le principe de la méthode électrochimique stationnaire repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

You are using the evaluation version of PDF Element. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

II.2.1. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abondant ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, ...

II.2.1. 2. Courbes de polarisation

Il s'agit de tracer point par point les courbes de polarisation I - E . À partir de E_{corr} , on impose un potentiel E constant, qui perturbe le système du côté anodique (en augmentant E , on favorise donc l'oxydation) et du côté cathodique (en diminuant E , on favorise donc la réduction) pour voir ce qui se passe au voisinage du potentiel de corrosion, et on mesure le courant quasi-stationnaire I à stabilisation de la mesure. En mode potentiodynamique, on applique une rampe de potentiel permettant de déplacer lentement le système, de manière linéaire, de son état d'équilibre et à suivre la réponse en courant. Pour cela, on utilise une vitesse de balayage $dE / dt = 1 \text{ mV/s}$.

Dispositif et conditions expérimentales: Cellule électrochimique

Le dispositif utilisé pour notre étude est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractérisations électrochimiques (Figure II.3).

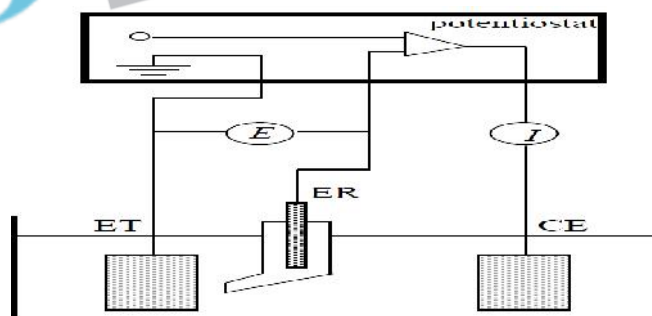


Figure II.3: Dispositif de mesure électrochimique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un Potentiostat-Galvanostat (marque TACUSSEL, type PG 100) relié par un micro-ordinateur avec une interface adéquate qui permet l'acquisition des données qui sont traitées grâce au logiciel « Volta Master 4 ». Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes (cellule en verre pyrex thermostatée et à double paroi de capacité de 250 ml).

La contre électrode (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques) est constituée d'une grille en platine et l'électrode de référence (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée) est une électrode au calomel saturée (ECS) et d'un échantillon d'acier doux **XC38** qui a été utilisé pour préparer l'électrode de travail de 1cm^2 de surface, placée à proximité de l'électrode de référence pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de **1 mV/s**. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats. Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel de **-700 mV/ECS** jusqu'à **-200 mV/ECS**. Après **30 min** d'immersion de l'électrode dans la solution, les pentes de Tafel cathodique (bc) et anodique (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsable de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge d'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$.

II.2.1. 2. 1. Types de courbes de polarisation

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction : cinétique d'activation pure, cinétique de diffusion pure, cinétique mixte.

Cinétique d'activation pure

➤ Principe

En milieu acide, puisque les ions H^+ sont très mobiles on a :

$[\text{H}^+]_{\text{électrode}} = [\text{H}^+]_{\text{solution}}$ c'est à dire il n'y a pas de diffusion. Le processus électrochimique de transfert de charge entre l'électrode et l'espèce électroactive H^+ est celui qui impose la vitesse du processus interfacial : C'est l'étape lente qui est cinétiquement déterminante.

➤ Equation fondamentale de la cinétique d'activation pure

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right)$$

Où i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, i_a et i_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log i = f(E)$; avec :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{ct} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha) n F}$$

Où F : constante de Faraday, R : constante universelle des gaz parfaits, T : température absolue, n : nombre d'électrons transférés, α : coefficient de transfert de charge.

On obtient après simplification de la relation de *Butler-volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\text{Log } i = a + \frac{\eta i}{b i} \quad (\text{Pour les branches anodique (i=a) et cathodique (i=c)}).$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure II.4).

➤ Allure des Courbes de polarisation

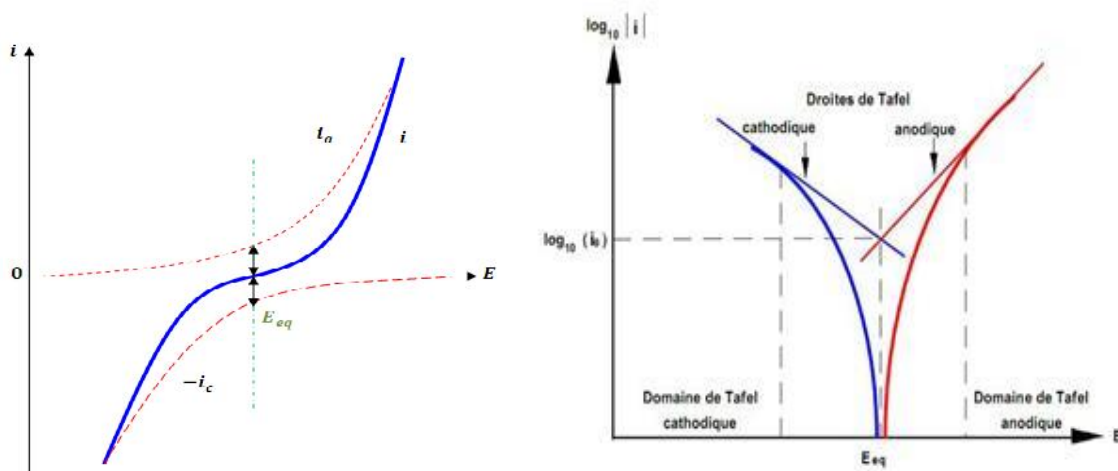


Figure II. 4 : Courbes $i - E$ caractéristiques d'une cinétique d'activation pure.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

(a): Courbe $i - E$: forme linéaire

(b): $\log |i| : f(E)$ droites de Tafel

➤ Exploitation

La représentation de Tafel est couramment utilisée pour déterminer les paramètres électrochimiques : i_{corr} , β_a , β_c et E_{corr} .

II.2.1. 2. 2. Méthode de la résistance de polarisation

La technique de résistance de polarisation détermine la vitesse de corrosion en évitant certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel. Cette méthode est limitée au voisinage immédiat de E_{corr} à $\pm 20 \text{ mV}$ (η relativement faible).

La résistance de polarisation est la résistance globale que le système oppose au passage du courant. Elle est en relation avec la cinétique de la réaction à l'électrode. Celle-ci se fera d'autant plus facilement que la résistance sera faible.

On a pente de la courbe $i = f(E)$ au voisinage de $E = E_{corr}$ donne:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = i_{corr} (\beta_a - \beta_c) \quad \text{C'est la relation de Stern et Geary (Figure II. 5).}$$

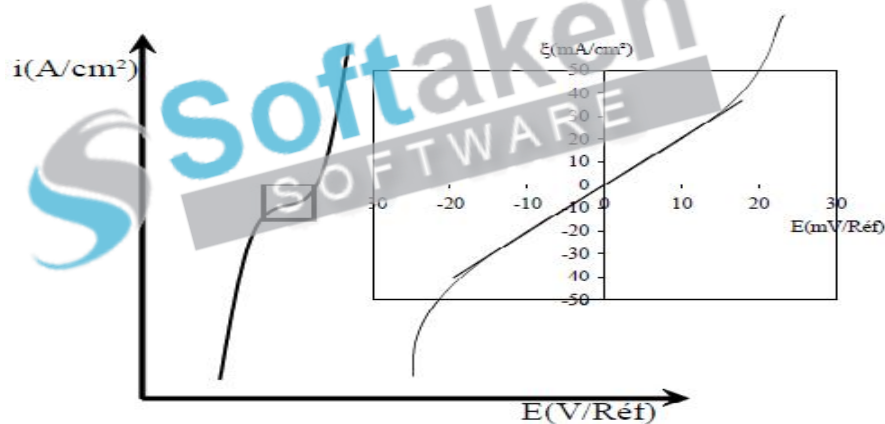


Figure II. 5: Mesure de I_{corr} par la méthode de la résistance de polarisation [11]

Ces méthodes électrochimiques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Elles permettent l'accès aux valeurs des paramètres physiques caractérisant l'interface du système : i_{corr} , C_{dc} , R_{tc}

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

II.2.2. Techniques non stationnaires (transitoires)

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou une modulation.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différentes étapes du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

II.2.2.1. La méthode à balayage en potentiels: Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement rédox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_f - vt$ (balayage retour), le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

II.2.2.1. Méthode électrochimique transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

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 solution [12].

II.2.2.1.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. 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 son courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au

potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.6). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension.

À partir d'un état stationnaire $M(E_0, I_0)$, On perturbe le système par application d'une tension : $E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$ de pulsation variable, $\omega = 2\pi f$ et de faible amplitude ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) pour satisfaire la condition de linéarité. On obtient alors une réponse en courant de même pulsation ω : $I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$.

Les mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées dans la gamme de fréquence 100Khz à 10mHz, en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdal de 10mV [13].

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_s , E_s) se définit :

$$z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe par son module Z et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j Z_{\text{Im}}(\omega) \quad \text{avec } j = -1$$

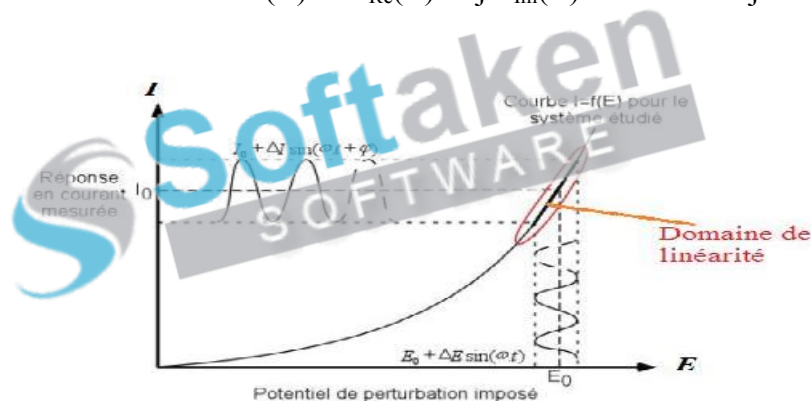


Figure II.6: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe: de polarisation stationnaire M (E_s ; I_s)

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constantes de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

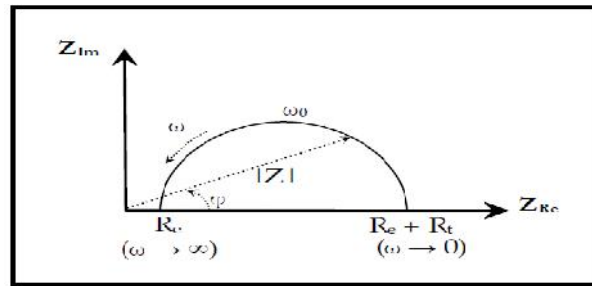


Figure II.7 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est

quant à elle obtenue par l'équation :
$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_0 R_t}$$

avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'expression de **STERN GEARY**

$$R_t = \frac{1}{2,3(ba + bc)} \frac{I_{abc}}{i_{corr}}$$

II.2.2.2.2. Circuit électrique équivalent

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} , cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [12, 14]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure suivante, appelé circuit de Randles généralisé.

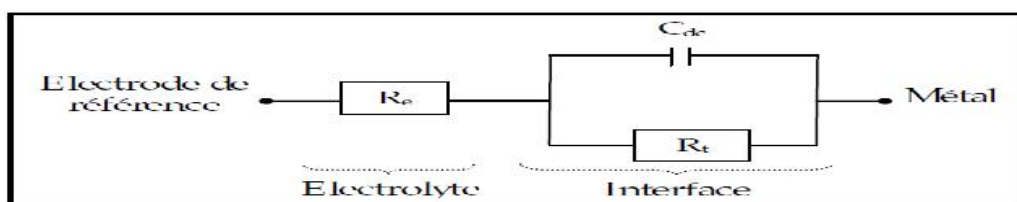


Figure II.8 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface, ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface).

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- ✚ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- ✚ Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

II.2.2.2.3. Analyse d'un spectre d'impédance

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples (résistance, capacité, inductance).

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimentale et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

II.3. La gravimétrie

La gravimétrie repose sur la mesure directe de la perte de masse ($m_i - m_f$) subie par un substrat de surface S , supposée homogène, pendant le temps t d'immersion dans une solution

corrosive maintenue à température constante. L'attaque est supposée répartie uniformément sur la surface.

Expression de la vitesse de corrosion V_{corrG}

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{St} = \frac{m_1 - m_2}{St}$$

$$\theta = \frac{V_{corrG}^\circ - V_{corrG}}{C_{corrG}^\circ}$$

$$\eta_G \% = \frac{V_{corrG}^\circ - V_{corrG}}{C_{corrG}^\circ} \times 100$$

Où $\Delta m = (m_i - m_f)$ étant la perte de masse exprimée en mg , S étant la surface du substrat et t le temps de séjour du substrat dans la solution, V_{corrG}° et V_{corrG} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

Rappelons que la gravimétrie est la méthode qui reflète au mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Elle reste une méthode de base et de référence. Cependant pour assurer la validité des résultats obtenus, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques indirectes : stationnaire et transitoire.

II. 4. Analyses de surface

La connaissance de la structure métallurgique du matériau étudié est un point essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Les techniques utilisées pour notre étude sont la microscopie optique métallographique pour l'observation et la diffraction des rayons X pour la caractérisation des produits de corrosion.

II. 4. 1. La microscopie à balayage électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Les images de la surface des électrodes et la détermination de leur composition chimique ont été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Figure II.9).



Figure II. 9: Photographie du microscope électronique à balayage.

Ce microscope permet d'imager la surface avec une résolution nanométrique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon. La résolution est de 3 nm et les grossissements peuvent aller de 6x à 106 x. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (Figure II.10) qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.



Figure II. 10: Explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Notre MEB permet ainsi d'imager la surface avec une résolution nanométrique sur tous les types d'échantillon.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est le MEB Quanta 200 de la compagnie FEI équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). La résolution maximale est de 1nm à 15 kV. La tension d'accélération peut varier de 100V à 30 kV. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. Les micrographies de tous les spécimens corrodés ont été agrandies à 200 afin de présenter une vue constante.

II.5. Conditions expérimentales

II.5.1. Solvants et réactifs utilisés

- 4,4'-diaminodiphénylthane (FLUKA), 4-diéthylaminosalicylaldéhyde (98% Prolabo).
- 2,4-dihydroxy benzaldéhyde (98% Prolabo).
- 2-pyridinecarboxaldehyde (99% Prolabo).
- Le perchlorate du tetrabutylammonium (TBAP), produit FLUKA recristallisé et conservé à l'abri de l'humidité.

Les sels de métaux suivants ont été utilisés pour la synthèse des complexes métalliques et proviennent de chez Prolabo et sont à leur tour utilisés sous leur forme Commerciale :

- Chlorure de cuivre (II) dihydraté $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98% Prolabo).
- Chlorure de cobalt (II) hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Prolabo).
- Chlorure de Fer (II) hexahydraté $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% Prolabo).
- Chlorure de nickel (II) hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Prolabo).

II.5.1.1. Solvant utilisé pour la synthèse

Le solvant doit répondre à certaines conditions de travail. Il doit dissoudre les substances de la synthèse; Les solvants organiques proviennent de chez *Prolabo* et sont utilisés sans purification ultérieure: Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 99.8% PROLABO), Chloroforme (CHCl_3 99-99.6% PROLABO), dichlorométhane (CH_2Cl_2), l'acétone ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 99.5% PROLABO), toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), diméthylformamide ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 99% PROLABO) et éther éthylique. Dans notre étude nous avons utilisé l'éthanol, ce dernier est un solvant portique, incolore d'une odeur agréable utilisé comme un alcool ou solvant de quelques produits tel que : les laques, les colles et les produits pharmaceutiques.

II.5.1.2. Solvant utilisé pour UV-vis et l'RMN ^1H

Le solvant utilisé pour l'UV-vis est le diméthyle formamide (DMF) d'origine FLUKA>99%, mais pour l'RMN, on a utilisé le DMSO.

II.5.2. Composition de l'acier utilisé

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie; leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux [15]. Les outils de coupe, de

moulage, axes, boulonnerie, forge (leviers, arbre de transmission ...) et les petites pièces d'outillages sont en grande majorité constitués de l'acier XC38.

Le matériau testé au cours de cette étude est l'acier doux XC38 (désigné anciennement par la norme française AFNOR XC38). Les lettres XC signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine, à moyenne teneur dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. Il est très souvent utilisé en mécanique générale de part sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques. Apte aux traitements thermiques.

Nous utilisons l'acier sous forme de plaques rectangulaire de dimensions 20mm x 10mm x 5mm, dont la composition du lot utilisé, est indiquée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier testé.

Eléments (autres que Fe)	Fe	Si	C	Mn	S	P	Al
Teneur (%)	99,12	0,38	0,21	0,05	0,05	0,09	0,01

II.5.2. 1. Traitement de surface pré-expérimental

L'état de surface initial de l'électrode est d'une importance primordiale sur l'efficacité des opérations et la reproductibilité des résultats. Pour y parvenir, Un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique, cela consiste en un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie différentes de plus en plus fines : 2000 / 1200 / 800 / 400 / 220 / 180 / 150 et avant d'être trempée dans la solution corrosive, elle est rincée à l'eau distillée, dégraissée dans l'acétone, séchée à l'air pulsé et enfin pesée [16].

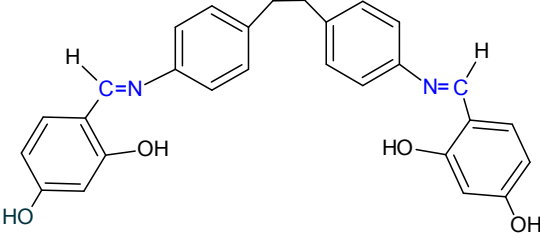
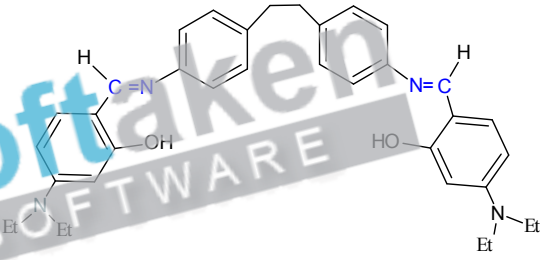
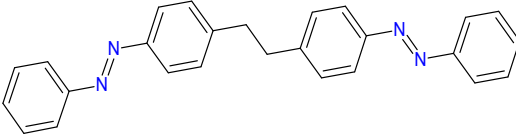
II.5.3. Milieu électrolytique

La solution agressive qui est notre milieu de corrosion est constituée d'une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. En raison de la faible solubilité du composé 4,4'-bis(4-diéthylaminosalicylaldéhyde)diphényléthanediiimine (L2) dans l'acide chlorhydrique, l'inhibiteur est préalablement dissous dans 2 ml d'acétone et 8ml de DMSO avant l'addition de 90 ml d'HCl 1M. La gamme de concentration utilisée pour les inhibiteurs varie de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ à $5 \times 10^{-4} \text{M}$.

II.5.4. Inhibiteurs testés

Les inhibiteurs étudiés, dans ce travail sont donnés dans le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.2: Molécules inhibitrices de corrosion.

4,4'-diaminodiphénylthane (M1)		Acier doux	1M
4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylethanediiimine (L1)		Acier doux	1M
4,4'-bis(4-diéthylaminosalicylaldehyde) diphenylethanediiimine (L2)		Acier doux	1M
Poly[1.1'-bis(1-azobenzyl)diphenyle] (PAD)		Acier doux	1M

II.5.5. Dispositif expérimental pour la gravimétrie



Figure II.11: Appareillage utilisée pour l'étude gravimétrique

- Des flacons.
- Pied à coulisse.
- Pincettes.
- Séchoir.
- Des béchers de 50 ml.
- Des papiers abrasifs de granulométrie (SiC #150, SiC#180, SiC#220, SiC#400, SiC#800, SiC#1200, SiC#2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (à précision de quatre chiffres après la virgule).
- Un bain thermostat pour étudier l'effet de température.

II.5.5.1. Protocoles de la mesure gravimétrique

Les échantillons d'acier doux utilisés, fixés avec des pincettes en plastique, sont introduites verticalement dans des flacons de 50 ml contenant de l'électrolyte HCl 1M, sans et avec addition des inhibiteurs M1, L1 et L2 à différentes concentrations. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6h d'immersion, à une température de 25°C. A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont de nouveau pesés à l'aide d'une balance analytique de précision à 0.1 mg. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

II.5.6. Etude biologique

II.5.6.1. Matériels et méthodes : Tout le matériel utilisé est stérilisé.

- Muller-Hinton (M-H) agar Normal.
- Etuve bactériologique à 37°C.
- Un réfrigérateur a été utilisé pour la conservation de nos différents produits et réactifs.

-Les solutions des composés synthétisés sont préparées dans le Diméthyl sulfoxyde (DMSO).

-La sensibilité des bactéries envers les produits préparés est testée par la technique des disques.

- L'amoxicilline (AMX), La gentamicine (GEN) et le Cefoxitine (FOX), antibiotiques utilisés pour établir l'antibiogramme des souches bactériennes.

II.5.6.2. Souches bactériennes

Les treize souches bactériennes utilisées sont des souches de référence de l'American type culture collection (ATCC), et constituent d'excellents modèles pour la recherche des effets antimicrobiens des substances naturelles ou de synthèse). Ils ont été choisis pour leur haute pathogénicité et leur multi résistance. Ce sont des espèces Gram négatif /ou Gram positif, pathogènes et responsables d'infections graves chez l'homme et dont la plupart sont résistantes aux antibiotiques. Ces souches sont fournies par le laboratoire de microbiologie appliquée université Ferhat Abbas Sétif-2-. Elles ont été conservées à 4 °C dans des tubes à essais contenant de la gélosé Muller-Hinton (agar MH, Fluka), ce dernier a été utilisé pour le criblage de l'activité antimicrobienne. Il s'agit de :

- *Escherichia coli* ATCC 25922
- *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603
- *Proteus mirabilis* ATCC 35659
- *Staphylocoque aureus* ATCC 25923
- *Pseudomonas aëroginosa* ATCC 27853
- *Bacillus cereus* LAM 1203
- *Bacillus megaterium* LAM 0021
- *Salmonella typhimurium* ATCC 13311
- *Morganella* sp. LAM BH01
- *Stenotrophomonas maltophilia* LAM 1333
- *Enterobacter cloacae* LAM GH04
- *Enterobacter cloacae* OX⁺ LAM GH12
- *Streptococcus* sp. LAM 01

II.5.6.3. Champignons ou (Souches fongiques)

L'activité antifongique a été évaluée à travers trois souches fongiques (Tableau II.3), Les activités antifongiques ont été déterminées contre les moisissures *Aspergillus flavus* et *Aspergillus niger*, et la levure *Candida albicans*, qui est une souche de référence résistante aux trois antifongiques étudiés. Toutes les souches sont maintenues en culture par repiquages

réguliers sur milieu P.D.A, milieu favorable à la croissance des espèces fongiques pendant 24 heures à l'obscurité à 37 °C.

Tableau II.3: Liste des souches fongiques étudiées.

Famille	Genre et espèce
Trichocomacées	<i>Aspergillus niger</i> 2CA936
	<i>Aspergillus flavus</i> NRRL391
Saccharomycetacées	<i>Candida albicans</i> ATCC1024

II.5.6.4. Les milieux de cultures et solvants

Le milieu utilisé pour l'entretien des souches et l'étude de la sensibilité bactérienne aux produits testés est le milieu *Mueller Hinton Agar (MHA)* qui est standardisé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour la détermination de la sensibilité des bactéries aux antibiotiques.

❖ Composition du milieu de *Mueller Hilton Agar* :

- Extrait de 2g de viande de bœuf (deshydratée)
- Hydrolysate de caséine 17,5 g
- Amidon 1,5 g
- Agar 10 g
- Eau distillée 1000 ml
- pH final 7,4

❖ Composition du milieu *Potato-Dextrose-Agar (PDA)*.

- 200g de pomme de terre (p)
- 20g de Gextrose (Glucose) (G)
- 20g de Gélose (Agar) (A)
- 1000 ml d'eau distillée.

Les solvants utilisés pour la reconstitution des produits utilisés sont : Diméthyl sulfoxyde (DMSO), Tetrahydrofuran (THF), l'huile de paraffine, le Tween 80, eau physiologique 9g/1000 et eau distillée. Tous ces solvants sont de grade analytique et fournis par Sigma-Aldrich.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Synthèse, caractérisation et étude anticorrosive et biologique des bases de Schiff L1 et L2.

Nous présenterons dans ce troisième chapitre les différents résultats expérimentaux établis dans ce travail et nous procéderons à leur interprétation. En effet, après les techniques et appareillages utilisés, nous évoquerons dans un premier temps le mode de synthèse de deux nouvelles bases de Schiff polydentées et de discuter leurs structures par les techniques spectroscopiques et thermiques. À la lumière des résultats analytiques obtenus. Les complexes de chlorure de cuivre(II), de cobalt(II), de nickel(II) et de fer(II) seront ensuite élaborés, et leurs structures seront explorées. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de ces bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant différentes techniques, à savoir, la gravimétrie, les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Cette étude sera ensuite suivie par une étude préliminaire des propriétés antibactériennes et antifongiques des composés synthétisés *in vitro* par la méthode des disques vis-à-vis de quelques souches de bactéries pathogènes ou de champignons.

III.1. Synthèse, caractérisation physico-chimique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques

III.1.1. Synthèse des ligands L1 et L2

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine [1,2]. Les deux bases de Schiff utilisées dans ce travail, à savoir le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphényléthanedimine, désigné (L1) et le 4,4'-bis(4-diéthylaminosalicylaldehyde) diphényléthanedimine, désigné (L2), ont été synthétisées selon la méthode classique décrite dans la littérature [3-6]. Cette méthode consiste à synthétiser des ligands bases de Schiff en mettant en contact une diamine aromatique, le 4,4'-diaminodiphényléthane avec le 2,4-dihydroxy benzaldehyde pour le ligand (L1) ou le 4-diéthyleaminosalicylaldehyde pour le ligand (L2). La réaction est réalisée dans une solution d'éthanol absolu sous agitation et à reflux selon la figure III.1:

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

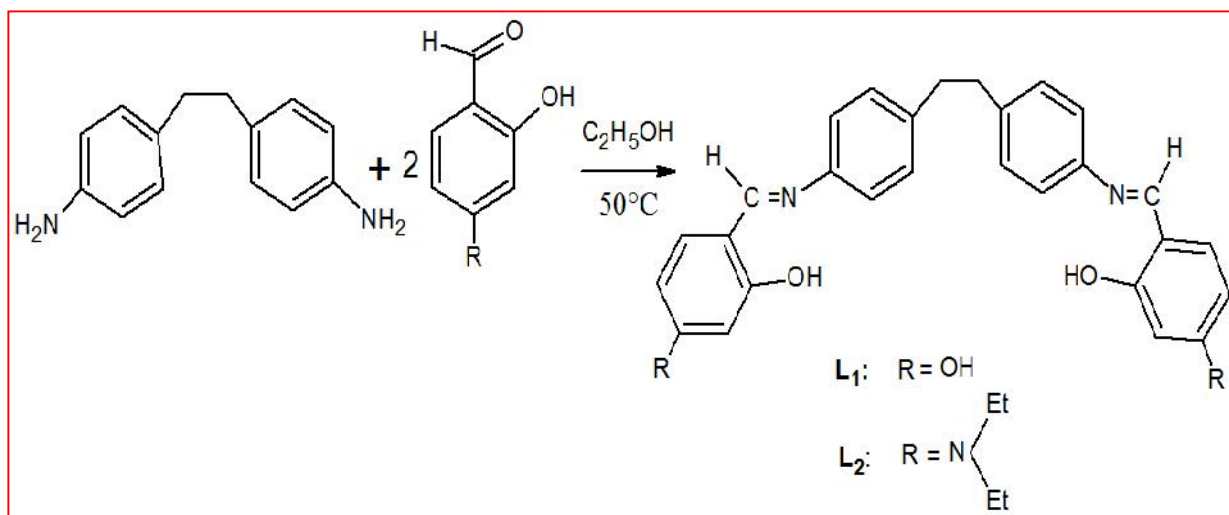
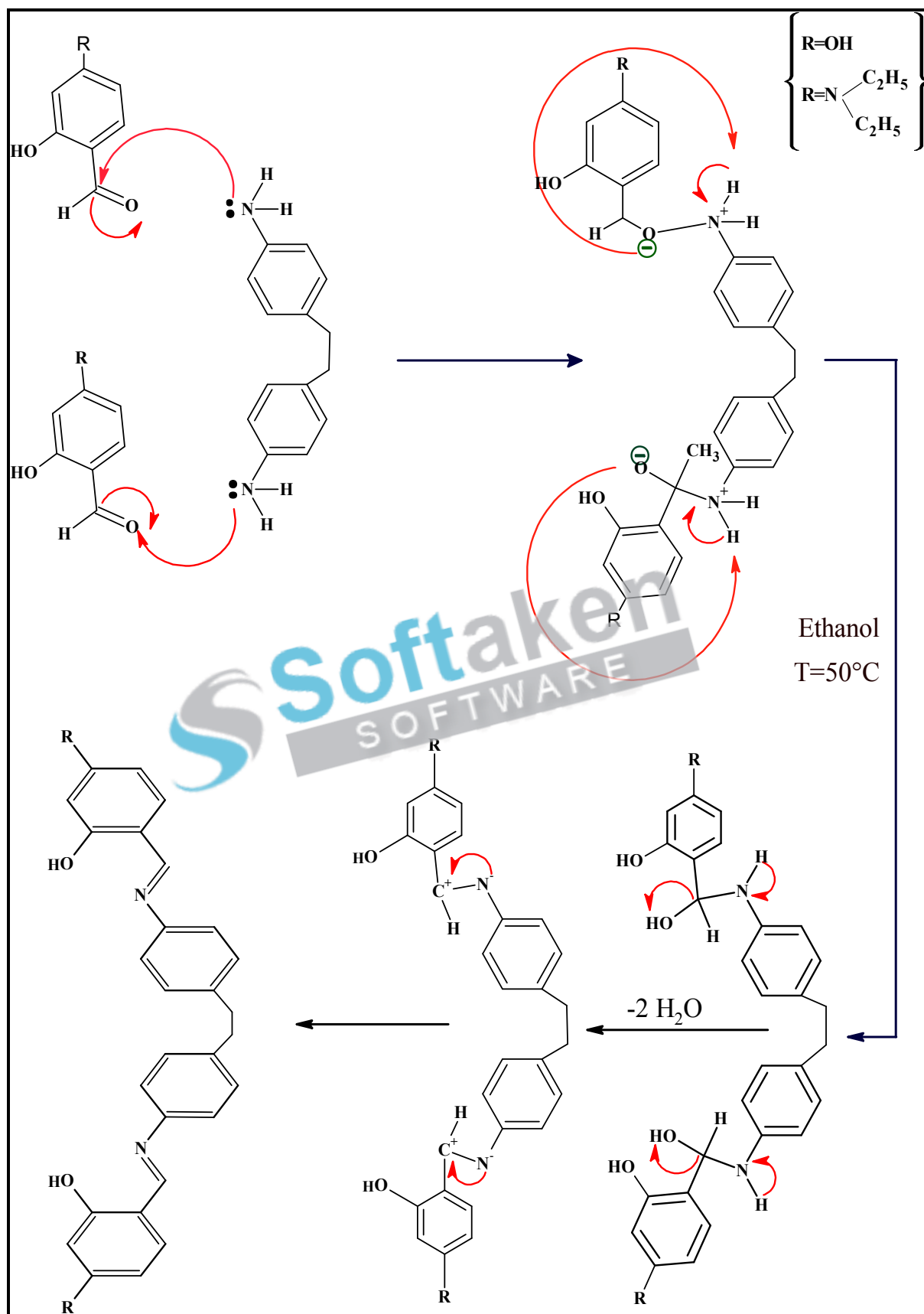


Figure III.1: Procédure générale de la synthèse des ligands bases de Schiff L1 et L2.

III.1.1.1. Mode opératoire de synthèse

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, on dissout 1 mmole (0.2g) de 4,4'-diaminodiphénylthane dans 20 ml d'éthanol absolue, on lui ajoute (après solubilité totale) goutte à goutte 2 mmole (0.18g) de 4-diéthylaminosalicylaldéhyde ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, 193.25 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour le ligand (L1) ou 2 mmole (0.18g) de 2,4-dihydroxy benzaldehyde ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 138.12 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dilué dans 5 ml d'éthanol absolue pour le ligand (L2). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation et à reflux pendant deux à trois heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est alors concentré par évaporation du solvant. Les bases de Schiff sous formes de précipités solides de couleur orange brillant pour L1 et jaune pour L2 sont ensuite traitées (récupération par filtration sous vide, lavage deux fois par 10ml d'éthanol bouilli), est enfin purifiée par recristallisation dans le mélange EtOH/THF (3/7, v/v) et séchés sous vide.

La réaction de condensation du 4,4'-diaminodiphénylthane avec le réactif 2,4-dihydroxybenzaldehyde a lieu selon le mécanisme réactionnel décrit dans le schéma III.1 alors que pour le 4-diéthylaminosalicylaldehyde, il se fait selon le même mécanisme ci-dessous :



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

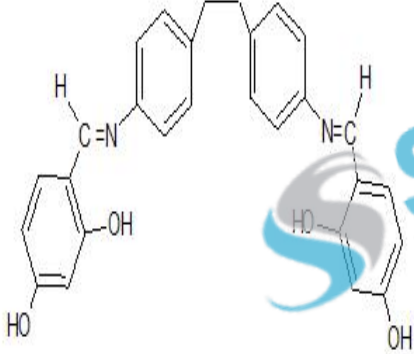
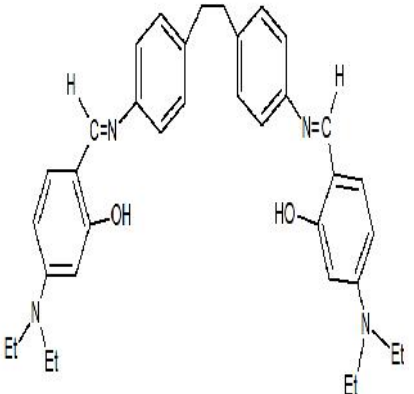
Schéma III.1: Mécanisme réactionnel des ligands L1 et L2.

III.1.1.2. Propriétés des ligands synthétisés

Les ligands bases de Schiff préparés sont des composés solides, solubles sans agitation et sans chauffage dans les solvants organiques comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF), l'acetonitrile, l'acétate d'éthyle, toluène ...etc.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des deux ligands synthétisés sont résumées dans le tableau III.1. Leurs structures ont été élucidées par différentes méthodes d'analyses.

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques des deux bases de Schiff synthétisées.

Structure Chimique proposée	formule	masse moléculaire (m/z) (g/mol)	Point de fusion (°C)	Solvant	abréviation
	$C_{28}H_{24}N_2O_4$	452.67	$\approx 220^{\circ}C$	Ethanol	L1
4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylméthanediiimine					
	$C_{36}H_{42}N_4O_2$	562.74	$>260^{\circ}C$	Ethanol	L2
4,4'-bis(4-diéthylaminosalicylaldehyde)diphénylméthanediiimine					

III.1.1.3. Caractérisation des ligands L1 et L2

Les produits synthétisés ont été identifiés après que leur pureté a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant les méthodes physico-chimiques d'analyse classiques.

Analyse élémentaire

Les résultats obtenus lors de la caractérisation par analyse élémentaire des deux ligands bases de Schiff L1 et L2 sont résumés dans le tableau III.2. Les valeurs expérimentales obtenues pour les atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote s'avèrent en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement. Ces résultats d'analyse nous ont permis de proposer les formules brutes des deux ligands.

Tableau III.2 : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N et O) des ligands bases de Schiff L1 et L2.

Base de Schiff	Elément	(%) Trouvées	(%) Calculées
L1 $C_{28}H_{24}N_2O_4$ 452.67g/mol	C%	74.33	74.29
	H%	5.34	5.34
	N%	6.19	6.18
L2 $C_{36}H_{42}N_4O_2$ 562.74 g/mol	C%	76.86	76.80
	H%	7.47	7.52
	N%	9.96	9.95

L'enregistrement des spectres UV-visible (Figures 1 et 2, partie annexe **A.1**), les spectres infrarouge (IR) (Figures 3 et 4, partie annexe **A.2**), les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) (Figures III.2 et III.6 (A, B)), les spectres de spectroscopie de masse (Figures III.3 et III.7 (A, B)), les spectres de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) (Figures III.4 et III.8 (A, B)) et les spectres de l'Analyse thermogravimétrique et thermo-différentielle (ATD et ATG) (Figures III.5 et III.9 (A, B)) nous ont permis de tirer les informations suivantes sur la structure des deux ligands élaborés L1 et L2 (A, B) (Tableaux III.3 et III.4).

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

III.1.1.3/a. Le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphényléthanediiimine (L1)

Tableau III.3 : Analyses spectroscopiques et thermiques du ligand (L1) à l'état solide.

Spectroscopie IR: (obtenu à l'état solide)

$$\nu(O-H) = 3462.43 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(HC=N \text{ imine}) = 1627.23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(CH) \text{ aromatique} = 2923.31 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(CH_2) = 1426.38 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(CH) \text{ aliphatique} = 2365.02 \text{ cm}^{-1}$$

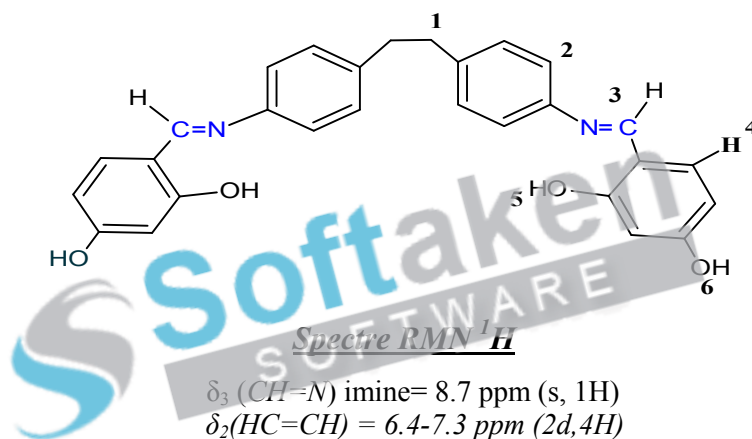
$$\nu(C=C) \text{ aromatique} = 1516.61 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(C-N) \text{ aromatique} = 1191.56 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(C-O) \text{ alcool} = 1128.42 \text{ cm}^{-1}$$

Spectre UV-visible (DMF)

$$\lambda = 348 \text{ nm: Transition } n-\pi^*$$

**Spectre RMN ¹H**

$$\delta_3(CH=N) \text{ imine} = 8.7 \text{ ppm (s, 1H)}$$

$$\delta_2(HC=CH) = 6.4-7.3 \text{ ppm (2d, 4H)}$$

$$\delta_1(CH_2) = 2.8 \text{ ppm (s, 2H)}$$

$$\delta_4(C-H)_{Ar} = 7.0 \text{ ppm (m, 3H)}$$

$$\delta_{5,6}(2xO-H)_{\text{phénolique}} = 10.25-13.6 \text{ ppm (2s, 2H)}$$

l'analyse calorimétrique différentielle

$$T_{\text{fusion}} = 220.92^\circ\text{C (pic endothermique)}$$

Spectre de masse

$$\text{Spectre du base: } m/z = 453.2 (C_{28}H_{24}N_2O_4)^+$$

$$\text{Spectre du fragment: } m/z = 333 (C_{21}H_{18}N_2O_2)^+$$

$$\text{Spectre du fragment: } m/z = 213 (C_{13}H_{11}NO_2)^+$$

S : singulier, **d** : doublet, **T** : triplet, **m** : multiplet.

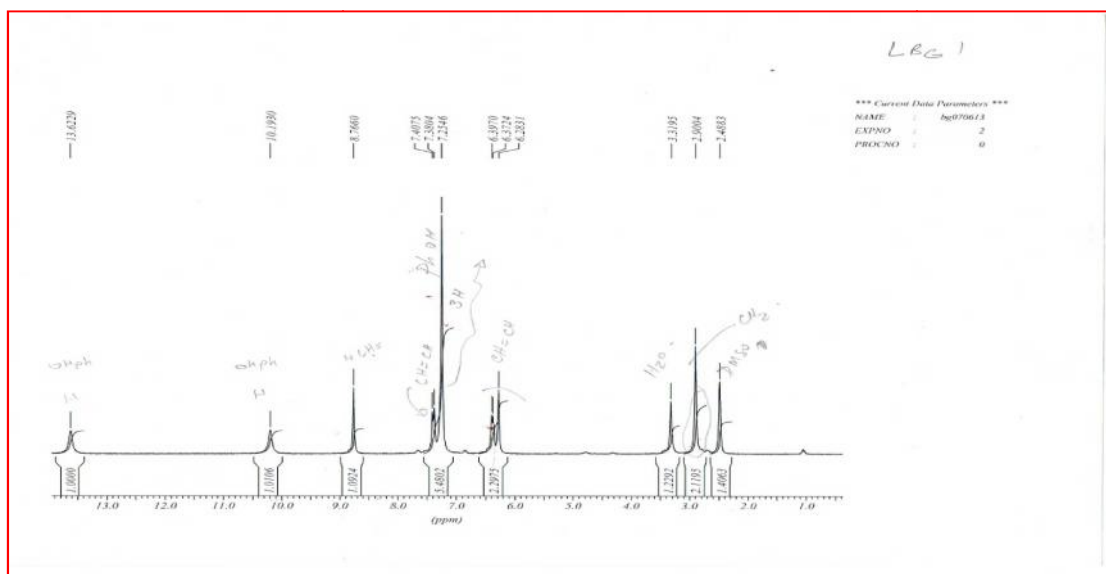


Figure III.2 : Spectre RMN ^1H du Ligand $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (L1). (A)

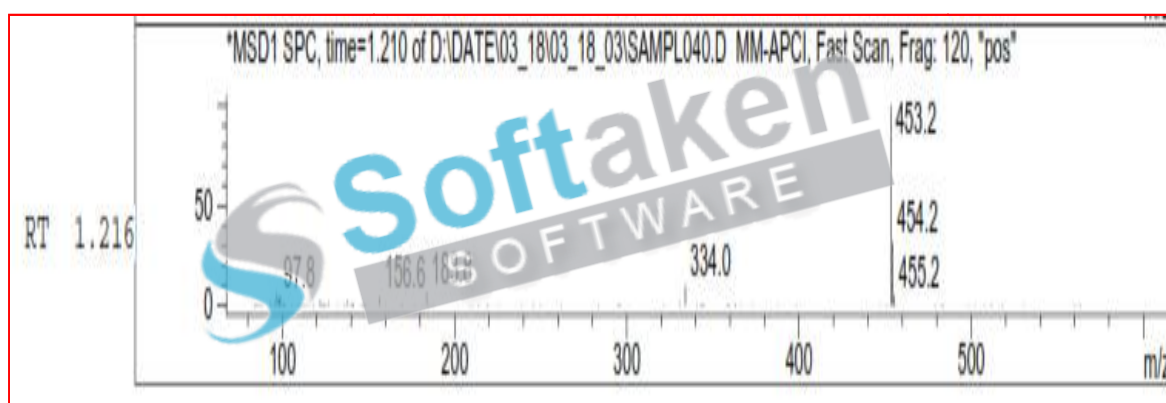
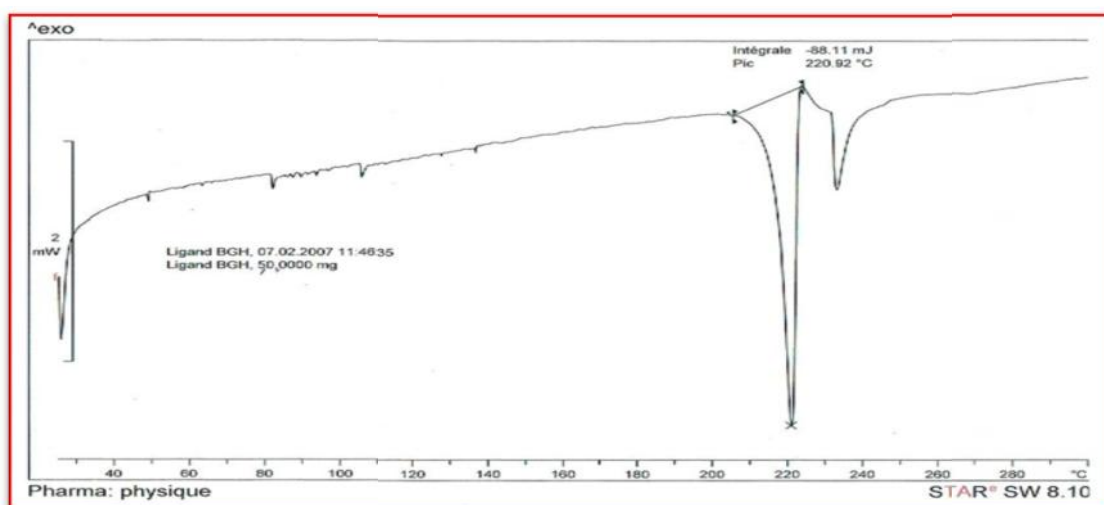


Figure III.3 : Spectre de Masse du Ligand $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (L1). (A)



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Figure III.4 : Thermogramme du DSC du Ligand $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (L1). (A)

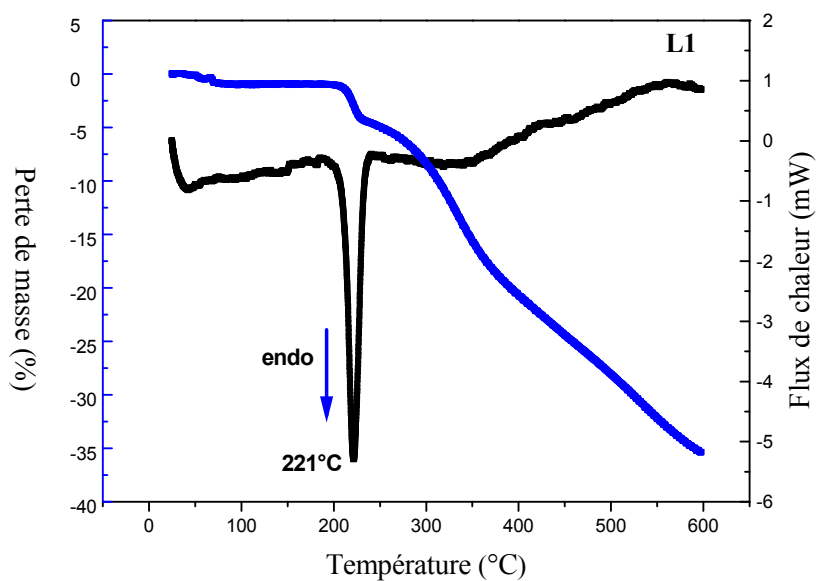


Figure III.5: Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentielle (ATD) de la décomposition du ligand $C_{28}H_{24}N_2O_4$ (L1) sous flux d'air (régime thermique: $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ entre 20 $^{\circ}C$ et 800 $^{\circ}C$). (A).

Softaken
SOFTWARE

III.1.1.3/b. 4,4'-bis(4-diéthylaminosalicylaldehyde)diphénylétanediimine (L2)

Tableau III.4: Analyses spectroscopiques et thermiques du ligand (L2) à l'état solide.

Spectre infrarouge

$$\nu(\text{O-H}) = 3447.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{HC=N imine}) = 1626.65 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CH}) \text{ aromatique} = 2968.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CH}_2) = 1423.51 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CH}) \text{ aliphatique} = 2923.9 \text{ cm}^{-1}$$

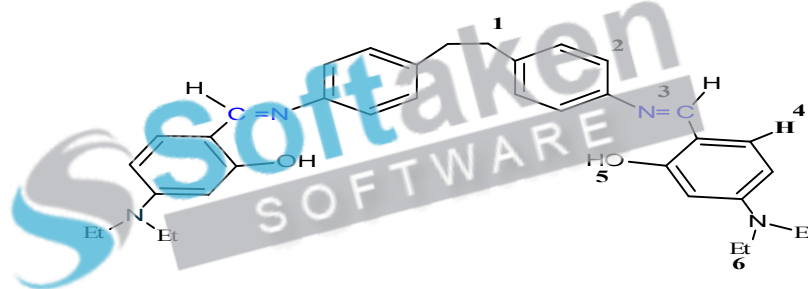
$$\nu(\text{C=C}) \text{ aromatique} = 1580.57 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-N}) \text{ aromatique} = 1190.08 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-O}) \text{ alcool} = 1126.33 \text{ cm}^{-1}$$

Spectre UV-visible(DMF)

$$\lambda = 386 \text{ nm: Transition } n-\pi^*$$

Spectre RMN ¹H

$$\delta_3(\text{CH=N}) \text{ imine} = 7.69 \text{ ppm (s, 1H)}$$

$$\delta_2(\text{HC=CH}) = 6.4 \text{ ppm (2d, 4H)}$$

$$\delta_4(\text{C-H})_{\text{Ar}} = 6.5-7.45 \text{ ppm (m, 5H)}$$

$$\delta_5(\text{O-H})_{\text{phénolique}} = 13.2 \text{ ppm (s, H)}$$

$$\delta_1(2 \times \text{CH}_2) = 4.2 \text{ ppm (t, 6H)}$$

$$\delta_6(2 \times \text{CH}_3) = 2.08 \text{ ppm (q, 4H)}$$

l'analyse calorimétrique différentielle

$$T_{\text{fusion}} = 282.97^\circ\text{C (pic endothermique)}$$

Spectre de masse

$$\text{Spectre du base : } m/z = 563.4 (\text{C}_{63}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2)^+$$

$$\text{Spectre du fragment : } m/z = 388.2 (\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O})^+$$

$$\text{Spectre du fragment : } m/z = 194 (\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})^+$$

You are using the evaluation version of PDF-ChemP. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo

S : singulier, **d** : doublet, **T** : triplet, **m** : multiplet.

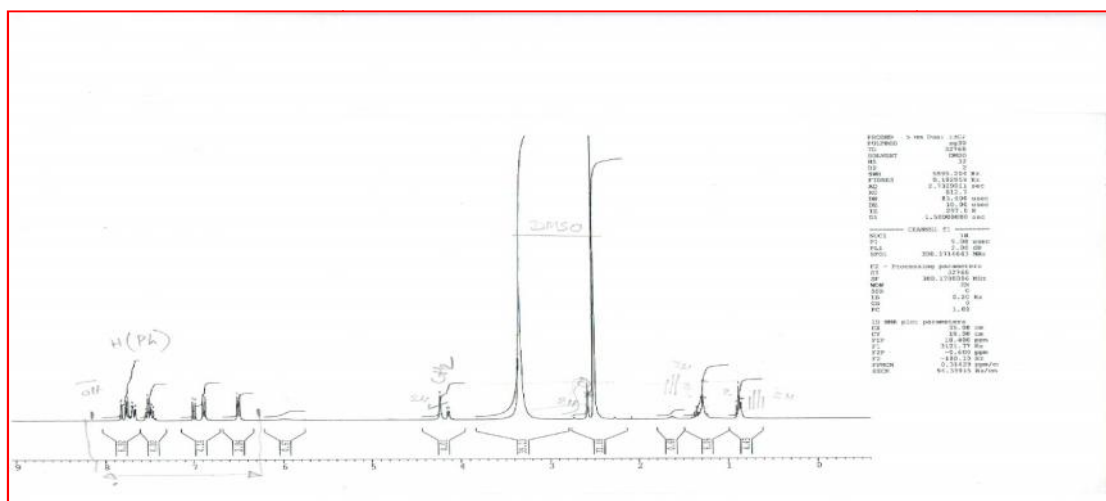


Figure III.6 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ (L2). (B)

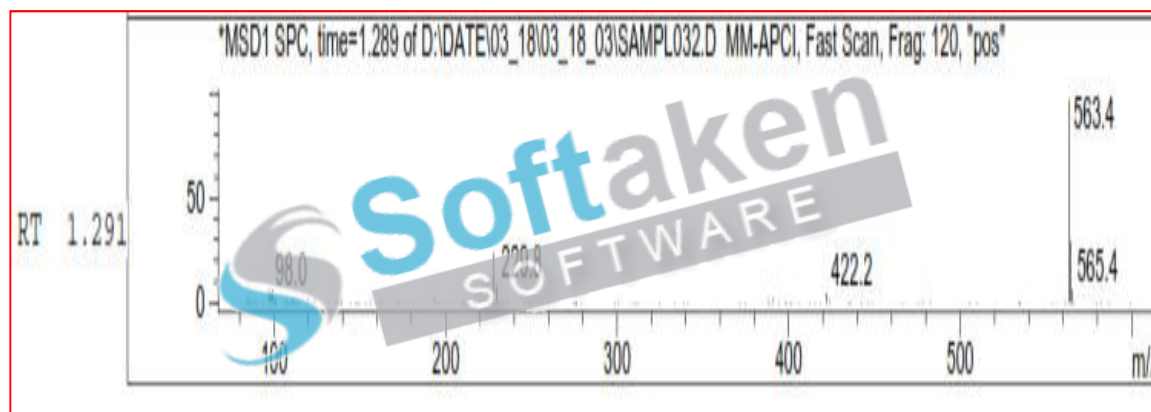
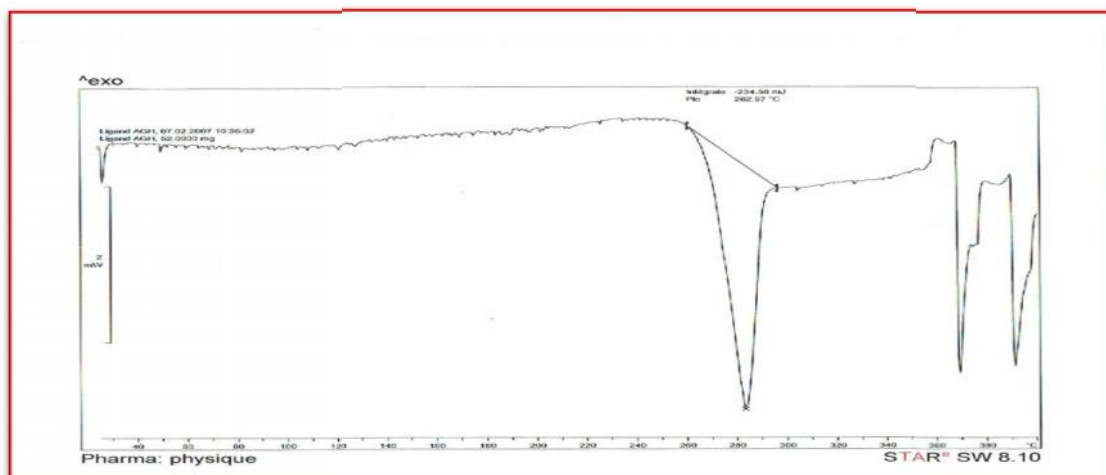


Figure III.7 : Spectre de Masse du Ligand $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ (L2). (B)



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Figure III.8 : Thermogramme du DSC du ligand $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ (L2). (B)

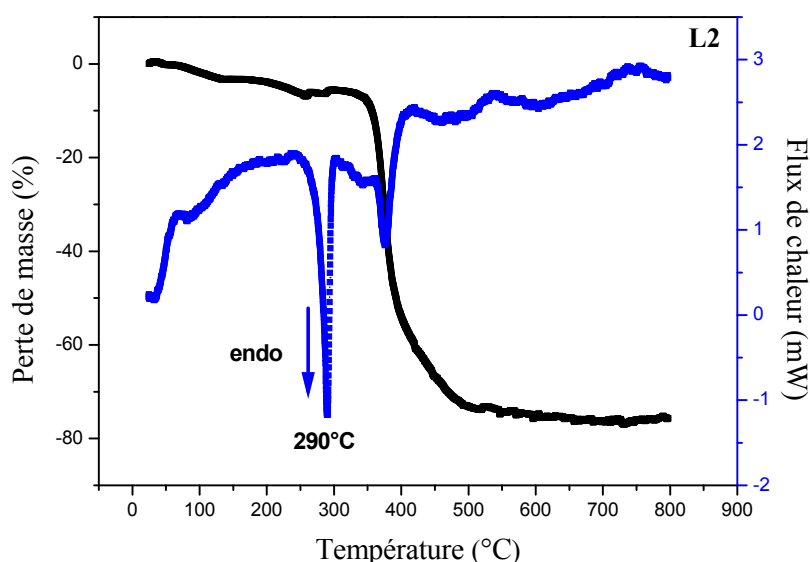


Figure III.9: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentiel (ATD) de la décomposition du ligand $C_{36}H_{42}N_4O_2$ (L2) sous flux d'air (régime thermique : $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ entre $20^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$). (B)

III.1.1.4. Discussion des résultats de l'étude spectroscopique et thermique des ligands L1 et L2.

III.1.1.4. 1. Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres $RMN-^1H$ des deux bases de Schiff L1 et L2 ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré, par utilisation du tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques en *ppm* ainsi que les intégrations des différents protons sont représentés dans les tableaux III.3 et III.4. Les lettres: *s*, *d*, *t* et *m* signifient respectivement les figures de couplage singulet, triplet et multiplet. Les spectres RMN correspondant sont représentés dans les figures III.2 et III.6. Les spectres obtenus présentent des signaux relatifs à plusieurs types de protons: Les protons aromatiques des ligands apparaissent sous forme de multiplet à δ 6.5 et 7.45 ppm [7,8]. Un singulet dans la gamme de 7.60 à 8.70 ppm, qui était due à la présence d'azométhine, $-CH=N-$, proton [9], alors que le singulet à δ 13.2 et 13.6 p.p.m. est typique du proton hydroxyle. Le signal du champ descendant du groupe OH pourrait être attribué à la contribution du groupe OH à la liaison intramoléculaire et intermoléculaire à l'hydrogène [10,11]. En plus de cela, des signaux situés entre 7.1-8.5 ppm indiquent la présence de deux cycles aromatique symétriques. Ces valeurs peuvent être comparées avec celles de la littérature dont le proton hydroxyle du 2-hydroxybenzaldehyde est reporté à δ 12.05 ppm [12]. Cette différence de déplacement chimique est due à la formation de liaison hydrogéné intramoléculaire. Dans le cas des nos ligands L1 et L2, l'interaction est

exclusivement avec l'azote du group azomethine. Des triplets apparaissant à 4.2 ppm et qui correspondent aux protons des groupements $-(CH_2)_2-$ aliphatique dans les ligands polydentatés L1 et L2. Des quadruplets à 2.08 ppm, sont dus aux protons des groupements éthyle aliphatiques dans L2. Il est enfin à signaler que l'ensemble des déplacements chimiques obtenus ainsi que des intégrations correspondantes confirment la structure des deux ligands élaborés et s'avèrent en parfait accord avec ceux décrits dans la littérature à propos de composés analogues.

III.1.1.4. 2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle nous donne une bonne approche de l'évolution de l'échantillon en fonction de la température. En effet, grâce à cette analyse, on peut savoir si l'échantillon subit une transformation (ceci se traduisant par une perte de masse) et quelle est la chaleur dégagée ou consommée lors de cette transformation. Les thermogrammes des ligands L1 et L2 sont enregistrés entre 25°C et 420°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min (Figures III.4, III.8). Les analyses thermiques des ligands L1 et L2 montrent un pic endothermique observé à 220.92 °C et 282.97 °C, qui correspondent à leurs points de fusion respectifs.

III.1.1.4. 3. L'Analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle (ATG et ATD)

Les profils de perte de poids ont été analysés et la quantité ou le pourcentage de perte de poids à une température donnée et les plages de température des processus de dégradation ont été déterminés [13]. Le comportement thermique des ligands L1 et L2 a été caractérisé sur la base des méthodes ATG et ATD, entre 20 et 800°C, avec une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. Les résultats d'une telle analyse auront pour conséquence de compléter ceux établis par analyse élémentaire, par spectroscopies IR et UV-visible, afin de confirmer les structures proposées des deux ligands synthétisés. Les thermogrammes ATG / ATD obtenus sont représentés sur les figures III.6 et III.10, il est clair que les deux ligands ont subi une décomposition thermique en deux ou trois étapes. Le ligand L1 s'est décomposé en trois étapes dans la plage de température de 30 à 800 °C (Figure III.5).

La première étape s'est produite dans la plage de 30 à 211 °C et correspond à la première décomposition du ligand L1 [14]. Cette étape est associée à un pic ATD endothermique qui atteint 41°C. La deuxième et troisième étapes apparaissent dans les plages de température 211-376 et 376-700°C et correspondent à la décomposition partielle du ligand L1 avec perte de deux groupements -OH. Cette étape est associée à un pic endothermique très accentué à

221 °C. Le Ligand L2 s'est décomposé en quatre étapes (Figure III.9). La première étape s'est produite dans la gamme 34-149 °C. Cette étape de décomposition est associée à un pic endothermique à 88 °C. La deuxième apparaît dans la plage de températures de 149 à 300 °C et correspond à une décomposition partielle du ligand. Cette étape a été associée à un pic endothermique très accentué à 290 °C. La troisième étape s'est produite à 300-500 °C avec un pic endothermique à 376 °C. La dernière étape est apparue à 500-800 °C et qui correspond à l'étape finale de la décomposition du ligand organique L2. Les données ATG indiquent que L2 est plus stable que L1. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus de la DSC.

III.1.1.4. 4. Spectroscopie de masse

Les spectres de masse (figures III.3, III.7) ont confirmé la structure des bases de Schiff comme indiqué par le pic correspondant à leurs masses moléculaires. Les spectres ont montré un signal avec un rapport m/z de 453.2 (R.I. 100%, pic de base) et 563.4 (R.I. 100%, pic de base) qui sont très proches de la formule calculée $m/z = 452.67$ et 562.74 pour les bases Schiff L1 et L2, respectivement. On constate que les pics d'ions moléculaires sont en accord avec leurs formules empiriques suggérées comme indiquée par les analyses élémentaires. De même, les valeurs spectrales pour tous les composés et les analyses C, H, N sont données dans la partie expérimentale. L'analyse élémentaire des bases de Schiff préparées est compatible avec le résultat calculé de la formule empirique des composés.

L'ensemble de ces résultats d'analyse spectroscopique et thermique confirme l'obtention des composés iminiques : le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenyléthanediimine (L1) et le 4,4'-bis(4-diéthylaminosalicyaldéhyde) diphenyléthanediimine (L2) (dont les structures sont proposées).

III.1.2. Synthèse des complexes métalliques

L'ensemble des complexes ont été synthétisés selon le mode opératoire général Décrit par Y. Sharma et coll. [15] et P. J, McCarthy et coll. [16]. Cette méthode de préparation des complexes métalliques dérivant des bases de Schiff consiste à mettre en contact des quantités stœchiométriques des sels métalliques et du ligand dans divers solvants.

III.1.2.1. Mode opératoire

La synthèse des complexes consiste à dissoudre dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant à reflux, 1 mmol (0.386 g) du ligand (L1) dans 10 ml

d'éthanol et 1 mmol (0.1g) du ligand (L2) dans 10 ml d'éthanol, puis on ajoute goutte à goutte la solution d'une mmol de sel de métal hydraté sous forme de chlorure de métal ($MCl_2 \cdot 6H_2O$, $M = Cu, Co, Ni$ et Fe) dissoute dans 5 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique et à reflux pendant 8 heures avec barbotage par l'azote pour le complexe de $Fe(II)$, puis laissé une nuit au repos à température ambiante. Le contenu du ballon est alors refroidi, filtré, et le complexe obtenu est purifié puis séché pendant plusieurs heures sous pression réduite. Les complexes obtenus avec des rendements variant entre 40 et 75 % sont caractérisés par spectroscopie infrarouge, UV-visible et analyse élémentaire.

Le schéma réactionnel représenté ci-dessous met en évidence la synthèse des complexes :

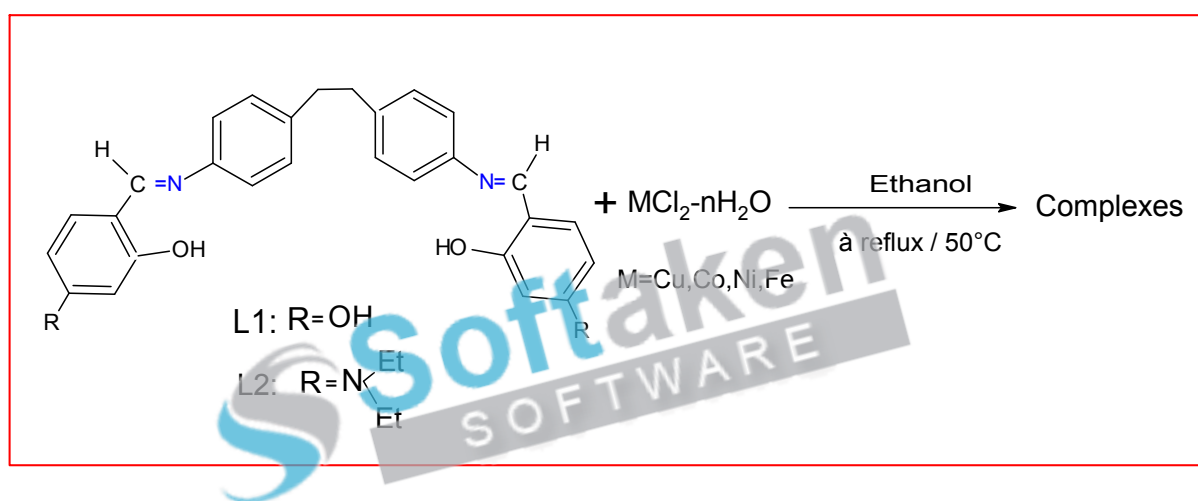


Schéma III.2 : Procédure générale de la synthèse des complexes métalliques.

III.1.2.2. Propriétés des complexes synthétisés

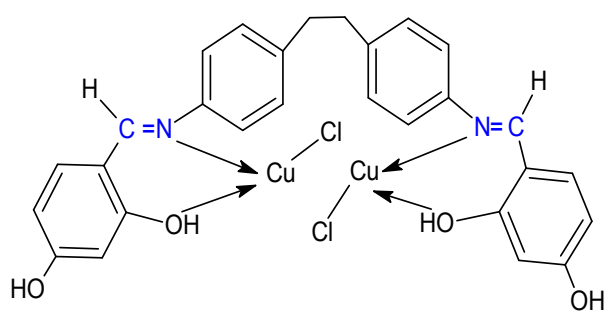
Tous les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme de poudres colorées. Dans la plupart des cas, ils ne montrent pas un point de fusion net, mais nous remarquons une décomposition. Ils sont stables et ne nécessitent pas des précautions particulières de conservation. Ils sont tous faiblement solubles dans les solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol et le dichlorométhane à température ambiante. Ils précipitent même à chaud. En revanche ils sont tous solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile. De plus, ils sont insolubles dans le benzène et le Toluène.

Le rendement, le point de décomposition et les données analytiques des complexes synthétisés sont répertoriés dans le tableau III.5

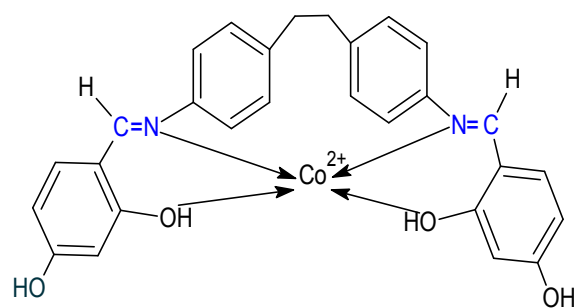
Tableau III.5: Propriétés et données analytiques des complexes métalliques.

Complexe	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Anal. Elem. Obtenue, (calc.)		
				C	H	N
L1 (Cu,Cl)₂	Marron foncé	52.5	206	51.95 (51.68)	4.14 (3.71)	4.60 (4.30)
L1Co	Vert clair	75	226	71.25 (70.60)	5.42 (4.72)	6.34 (5.47)
L1-Fe	noire	75	220			
L1-Ni	Jaune foncé	58.5	> 260			
L2 (Cu,Cl)₂	noire	62.5	> 260	56.66 (56.83)	5.33 (5.56)	7.91 (7.36)
L2 (CoCl₂)₂	Vert foncé	72	198	54.55 (53.56)	5.01 (5.14)	8.11 (7.81)
L2-Fe	Marron foncé	65	246			
L2-Ni	Jaune marron	45	>260			

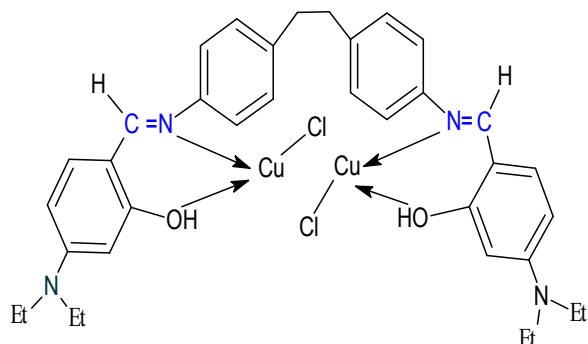
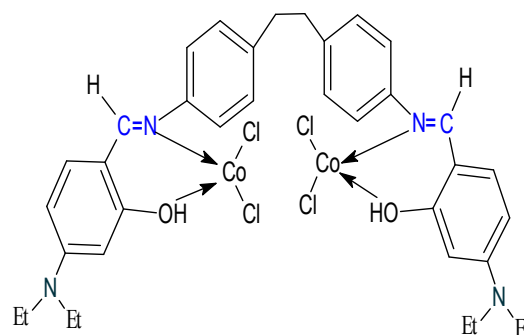
III.1.2.2.1. Propositions de structures



Structure du complexe [L1 (Cu, Cl)₂]



Structure du complexe [L1Co]

Structure du complexe [L2 (Cu, Cl)₂]Structure du complexe [L2 (CoCl₂)₂]

III.1.2.3. Caractérisation des complexes de Cu (II), Co(II), Ni(II) et Fe(II)

Forts de l'ensemble des résultats acquis lors de l'étude structurale des deux bases de Schiff, nous entamons dans ce qui suit, l'exploration du mode de coordination de ces mêmes ligands, vis-à-vis des chlorures de cuivre(II), cobalt(II), nickel(II), et du fer(II). Après synthèse et purification des complexes, nous avons entrepris leur identification, par le biais des spectroscopies IR et UV-visible.

Spectroscopie infrarouge (IR)

Les caractéristiques spectroscopiques des complexes métalliques synthétisés sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau III.6 : Valeurs d'absorption des complexes du ligand L1 à l'état solide.

Vibration	complexe de cuivre (II)	complexe de cobalt (II)	complexe de nickel (II)	complexe de Fer (II)
$\nu(\text{OH})$	3050	3226	3228	3500
$\nu(\text{C-H})$ aromatique	2900	2930	3100	3108
$\nu(\text{C=N})$	1614	1632	1633	1597
$\nu(\text{C=C})$ aromatique	1514	1515	1515	1515
$\nu(\text{C-N})$ aromatique	1123	1124	1124	1121
$\nu(\text{CH}_2)$	1433	1353	1353	1431
$\nu(\text{C-O})$	1242	1244	1270	1229
$\nu(\text{M-O})$	540	531	531	541
$\nu(\text{M-N})$	470	468	468	470

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Tableau III.7: Valeurs d'absorption IR des complexes du ligand L2 à l'état solide.

Vibration	complexe de cuivre (II)	complexe de cobalt (II)	complexe de nickel (II)	complexe de Fer (III)
$\nu(\text{OH})$	3500	3450	3390	3500
$\nu(\text{C-H})$ aromatique	2972	2971	2972	2971
$\nu(\text{C-H})$ aliphatique	2929	2927	2925	2928
$\nu(\text{C=N})$	1581	1597	1621	1596
$\nu(\text{C=C})$ aromatique	1519	1520	1520	1520
$\nu(\text{CH}_2)$	1474	1411	1424	1414
$\nu(\text{C-N})$ aromatique	1142	1143	1131	1131
$\nu(\text{C-O})$	1241	1237	1242	1241
$\nu(\text{M-O})$	546	538	547	539
$\nu(\text{M-N})$	400	495	400	491

Spectroscopie UV-visible

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des longueurs d'ondes, d'absorbance et Coefficients d'extinction molaire, les plus importantes des complexes synthétisés pour les deux ligands bases de Schiff L1 et L2.

Tableau III.8: Valeurs des bandes d'absorption UV-visible des complexes métallique synthétisés.

Complexe	$\lambda_{max}(nm)$	$A(DO)$	$\epsilon (l\ mol^{-1}\ cm^{-1})$
L1 (Cu,Cl)₂	382 355	3.646 3.795	9544
L1Co	347 287 (palier)	2.498 0.687	7198
L1-Fe	377 277 (palier)	1.657 0.510	4359
L1-Ni	342 287 (palier)	0.419	12251
L2 (Cu,Cl)₂	377	1.147	3042
L2 (CoCl₂)₂	345 289 (palier)	1.188 0.483	5965
L2-Fe	345 284 (palier)	1.952 0.850	5657
L2-Ni	352 284 (palier)	0.239	6789

III.1.2.4. Discussion des résultats de l'étude spectrale des complexes

III.1.2.4. 1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des complexes sont comparés avec ceux du ligand libre afin de déterminer les sites de coordination qui peuvent impliquer la chélation. Il existe des pics de guidage, dans les spectres du ligand, qui sont d'une bonne aide pour atteindre cet objectif. La position et / ou les intensités de ces pics devraient être modifiées lors de la chélation. Les bandes les plus caractéristiques des bases de Schiff étudiées L1 et L2 et leurs complexes de Cu(II), Co(II), Fe(II) et Ni(II) (Figures 5-12, partie annexe A.3), celles correspondant aux groupements hydroxyle phénoliques (quand ils existent) et le groupement azométhine ainsi que les bandes affectées au mode (*M-O*), (*M-N*) et (*N-M-N*) pour les complexes métalliques. Les données des spectres IR des ligands bases de Schiff et de leurs complexes sont regroupés dans les tableaux

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

II.3, II.4, II.6 et II.7. En effet, les spectres *IR* obtenus présentent des bandes larges centrées situées entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, caractéristique du groupement $(-N-Ar-CH_2-CH_2-Ar-N-)$ et aux groupements hydroxyle phénolique associé par des liaisons hydrogène [17]. Une bande observée à $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration des *C-H* aromatiques. L'IR de chaque ligand confirme l'absence de la liaison carbonyle ($C=O$) et la formation de la liaison imine $(-C=N-H)$ par la présence d'une absorption intense à 1626 et 1627 cm^{-1} [18-21]. Cette bande est déplacée vers des nombres d'ondes supérieurs ou inférieurs dans les complexes allant de 1621 cm^{-1} jusqu'à 1681 cm^{-1} , indiquant la participation de l'azote du groupement imine à la coordination (*M-N*). Après complexation, la bande de la fonction imine du ligand L1 subit un déplacement bathochrome pour les complexes de Cu(II) et de Fe(II) mais dans le cas des complexes de Co(II) et Ni(II), ils subissent un déplacement hypsochrome, contrairement aux complexes du ligand L2, le déplacement est bathochromique, ceci confirme la coordination des cations métalliques avec l'imine. Les vibrations correspondant aux groupements $C=C$ aromatiques, sont caractérisées par des bandes relativement intenses et aiguës entre 1440 et 1580 cm^{-1} . Les vibrations des groupements *C-H* dans les noyaux aromatiques quant à elles, sont représentées par des bandes moyennes situées entre 740 et 840 cm^{-1} et dans la région $1200\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$. En plus la coordination des ions de métal avec les sites donneurs du ligand est confirmée par l'apparition de bandes d'absorption de faible intensité dans l'intervalle allant de 600 à 300 cm^{-1} attribuées aux fréquences de (*M-O*), (*M-N*) et (*N-M-N*) respectivement dans les complexes [22,23].

III.1.2.4. 2.Ultra-violet UV vis (DMF)

Les spectres d'absorption UV-visible des deux ligands base de Schiff et de leurs complexes métalliques correspondant sont représentés dans les figures partie annexe B (Figures 13 et 14, partie annexe A.4). Ces spectres sont enregistrés dans le domaine ($200\text{--}800\text{ nm}$) en milieu DMF. Néanmoins après complexation, on constate que les spectres des complexes présentent des allures légèrement différentes, ceci est du à un déplacement des bandes vers des énergies plus faibles. Ceci est attribué à la conjugaison qui apparaît après la complexation de l'ion central, qui joue le rôle d'un pont assurant la jonction de la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques. [24, 25].

III.2. Étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur des ligands bases de Schiff L1 et L2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Depuis une cinquantaine d'années, de nombreuses études ont été consacrées à ces composés qui ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les mécanismes de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité. Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par les composés organiques (bases de Schiff) contenant de l'azote et /ou le soufre [26-29]. La plupart des composés étudiés ont manifesté une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés. Tenant compte de ces deux critères, nous avons choisi deux composés organiques nouvellement synthétisés le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylethanediimine, désigné (L1) et le 4,4'-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenylethanediimine, désigné (L2). Afin de mettre en évidence l'efficacité inhibitrice de ces deux molécules, nous sommes intéressés à l'étude de leur rôle sur l'inhibition de la corrosion d'un acier doux XC38 en milieu acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques (stationnaires et transitoires), à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On présentera tout particulièrement l'influence de la structure et la concentration de l'inhibiteur et la température du milieu sur le comportement de l'acier doux XC38 en milieu HCl 1M. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques relatives au processus d'activation et d'adsorption (E_a , K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}) afin d'élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour compléter ces méthodes de base, nous avons effectué des analyses de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, pour étudier la performance de nos inhibiteurs du point de vue théorique, nous avons mis en évidence l'existence, à l'aide des ressources de la chimie quantique, d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité anticorrosion. Les paramètres chimiques quantiques ont été calculées à l'aide de l'approche DFT/B3LYP /6-31G (d,p). Les sites réactifs locaux des molécules présentes ont été analysés par les indices de Fukui et les molleses locales.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

III.2.1. Etude expérimentale

III.2.1.1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

III.2.1.1.1. Les mesures de la perte de poids "L g étudié"

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Cette méthode reflète le mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel, de plus, sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué. En effet, son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse de corrosion au cours du temps. Il faut noter que l'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se retrouve pour éliminer complètement la couche de corrosion sans endommager le métal non attaqué.

III.2.1.1.1.a. Détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice

Lorsqu'une plaque de surface (S) et de poids initial (m_i) est immergée dans un milieu corrosif à une température donnée pendant un temps (t), à la fin de l'analyse, le poids final (m_f) de celle-ci diminue à cause de la dissolution du métal. Ainsi la vitesse de corrosion peut être calculée à partir de la relation:

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{S t} (mg \text{ cm}^{-2} h^{-1}) \quad (1)$$

Où $\Delta m = (m_i - m_f)$ étant la perte de masse exprimée en mg , S étant la surface du substrat en cm^2 et t le temps de séjour du substrat dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice η_G (%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$\eta_G \% = \frac{V_{corrG}^{\circ} - V_{corrG}}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

Où V_{corrG}° et V_{corrG} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.2.1.1.1.b. Résultats gravimétriques

La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à

effectuer une comparaison de l'efficacité d'inhibition des bases de Schiff L1 et L2 avec leur diamine M1 (Figure III.20), des mesures gravimétriques ont été effectuées à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 ° C.

Le tableau III.10 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) le taux de recouvrement (θ) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice η_G (%) en l'absence et en présence de M1, L1 et L2 comme inhibiteurs de corrosion à différentes concentrations.

Tableau III.10: Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs M1, L1 et L2 à différentes concentrations après 6h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>C(M)</i>	<i>V_{corr G} (mg cm⁻²h⁻¹)</i>	<i>η_G (%)</i>	<i>θ</i>
HCl 1M (Blanc)	-	0.9596	-	-
4,4'- diaminodiphenyléthane (M1)	1×10 ⁻⁵	0.6675	30.43	0.30
	5×10 ⁻⁵	0.6097	36.46	0.36
	1×10 ⁻⁴	0.5366	44.08	0.44
	5×10 ⁻⁴	0.3218	66.46	0.66
4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenyléthanediimine (L1)	1×10 ⁻⁵	0.0689	92.81	0.93
	5×10 ⁻⁵	0.0564	94.12	0.94
	1×10 ⁻⁴	0.0462	95.18	0.95
	5×10 ⁻⁴	0.0245	97.44	0.97
4,4'-bis (4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenyléthanediimine (L2)	1×10 ⁻⁵	0.0770	91.97	0.92
	5×10 ⁻⁵	0.0716	92.53	0.93
	1×10 ⁻⁴	0.0625	93.48	0.93
	5×10 ⁻⁴	0.0413	95.57	0.96

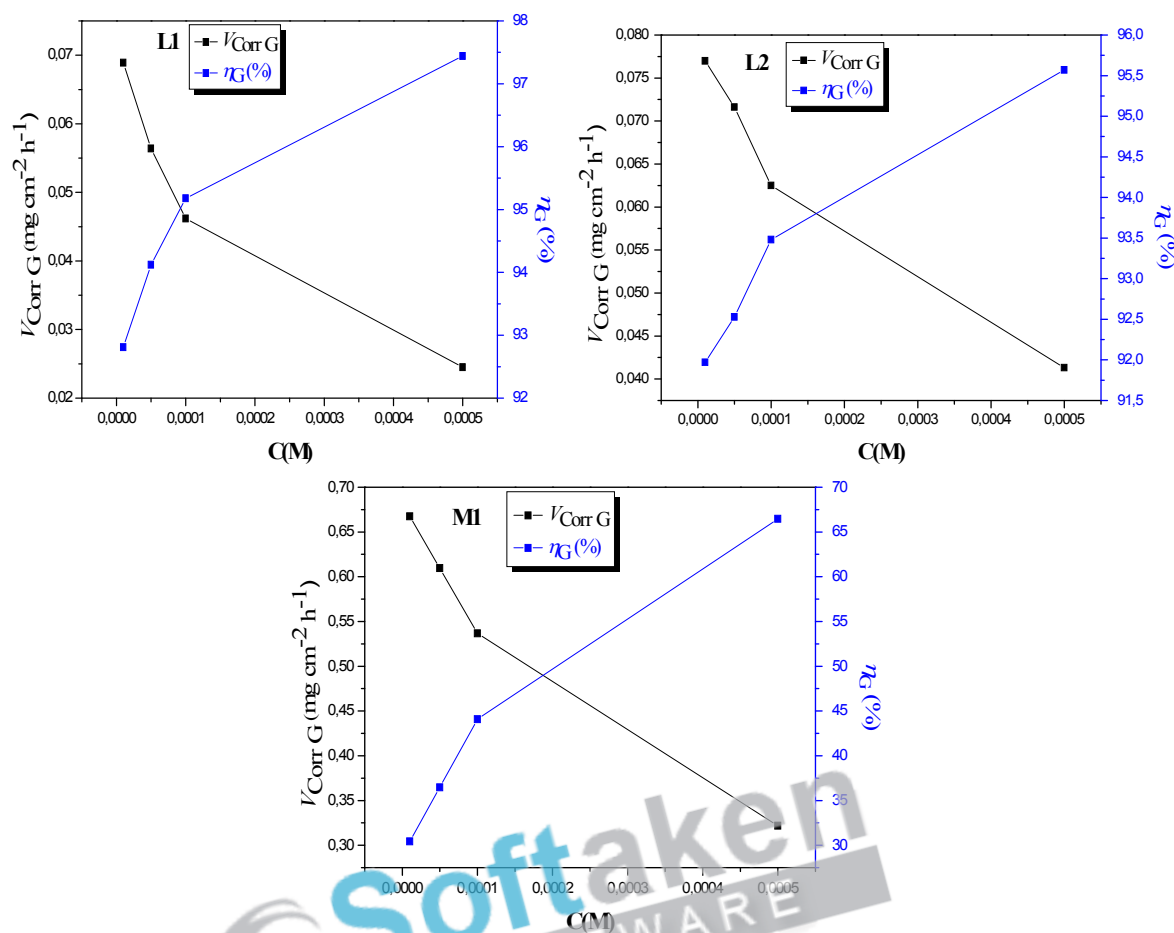


Figure III. 20: Relation entre le taux d'inhibition η_G (%) et la vitesse de corrosion (V_{corrG}) par rapport a la concentration (C) de la diamine M1 et des bases de Schiff L1, L2 pour l'acier doux après 6 h d'immersion dans 1 M HCl.

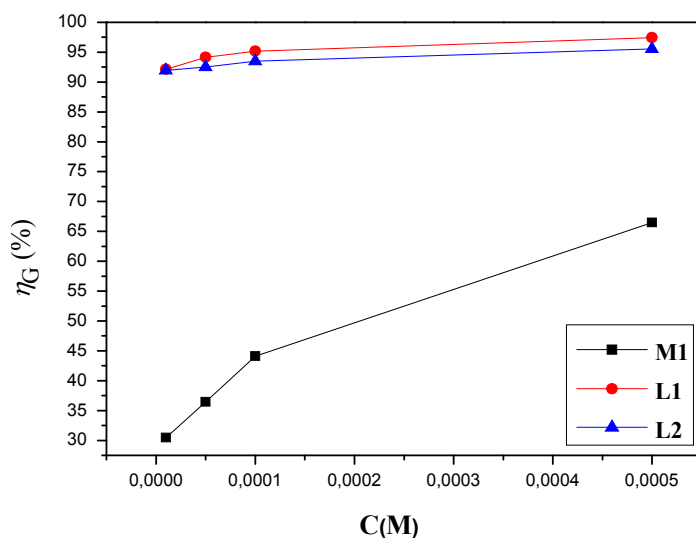


Figure III.21 : Comparaison de l'efficacité d'inhibition des bases de Schiff L1, L2 et de la diamine (M1) obtenue pour différentes concentrations dans le HCl 1 M.

Analyse des résultats

La variation de l'efficacité inhibitrice des produits testés en fonction de la concentration est illustrée par la figure III.20. Il apparaît que la vitesse de corrosion diminue ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration en inhibiteur. Cette diminution de la vitesse de corrosion est vraisemblablement due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif selon Obot [30]. L'analyse des résultats obtenus du tableau III. 3, montre clairement que l'addition de L1, L2 et M1 au milieu corrosif ont une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corrG}) de l'acier. Cette diminution de la vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique et la réaction de réduction de l'acide chlorhydrique sera donc freinée. Il est évident que les performances d'inhibition augmentent avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs et l'efficacité d'inhibition des bases de Schiff L1 et L2 est marquée plus élevée que la diamine correspondante M1 pour les concentrations étudiées (Figure III.21). L'efficacité d'inhibition élevée a été obtenue à 5×10^{-4} M pour M1, L1 et L2 atteignant respectivement 66.46 %, 97.44 %, 95.57 %, est attribuée à la présence de plusieurs hétéroatomes sous forme de groupes fonctionnels polaires. A partir des mesures gravimétriques, on peut déduire que l'efficacité d'inhibition des trois composés testés suit l'ordre: L1 > L2 > M1. La présence du groupe $-C=N-$, qui n'est pas présent dans la diamine, est responsable de l'efficacité inhibitrice élevée des bases de Schiff. Cette étude démontre clairement le rôle de la liaison azométhine ($C=N$) et le groupe $-OH$, qui participent activement au mécanisme d'inhibition de la corrosion [31-33]. D'autres auteurs ont également suggéré que la surface moléculaire [34] et le poids moléculaire [35] de la molécule organique ont un effet sur l'inhibition de la corrosion des métaux dans des solutions acides. Les atomes d'oxygène et d'azote des inhibiteurs L1 et L2 sont probablement les centres d'adsorption actifs à la surface de l'acier doux.

III.2.1.2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité déterminée par perte de poids, ne permet par l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique, l'aspect quantitatif de ces techniques (courbe de

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, capacité du film...). La méthode électrochimique utilisée dans notre travail est la méthode électrochimique stationnaire (courbes de polarisation). Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique.

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont consignés dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Les paramètres des essais électrochimiques.

<i>Méthode utilisée</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
Mesure du potentiel libre	Circuit ouvert (courant nul)	$I = 0 \text{ A}$
	Temps final de stabilisation du potentiel	30 min
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	100kHz – 10mHz
	Amplitude de signal	10 mV
	Potentiel de travail	E_{corr}
Technique de Tafel	Potentiel initial	-700 mV
	Potentiel final	-200 mV
	Vitesse de balayage	1 mV/s

III.2.1.2. 1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte en masse, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, La mesure électrochimique est considérée comme une méthode rapide et efficace qui reflète le processus électrochimique transitoire, de sorte qu'il peut être utilisé pour mesurer la vitesse de corrosion sur place, car de la forme de la courbe expérimentale, il est possible d'obtenir des informations importantes sur la cinétique des réactions de corrosion.

La figure III. 22 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier, en milieu HCl sans et avec addition des inhibiteurs base se Schiff à différentes concentrations. Le tracé de ces courbes est effectué à 25 °C. Les valeurs I_{corr} ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition, $\eta_p (\%)$ (Tableau III. 12), en utilisant l'équation suivante:

$$\eta_p (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (3)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel VoltaMaster 4, sans et avec addition de l'inhibiteur.

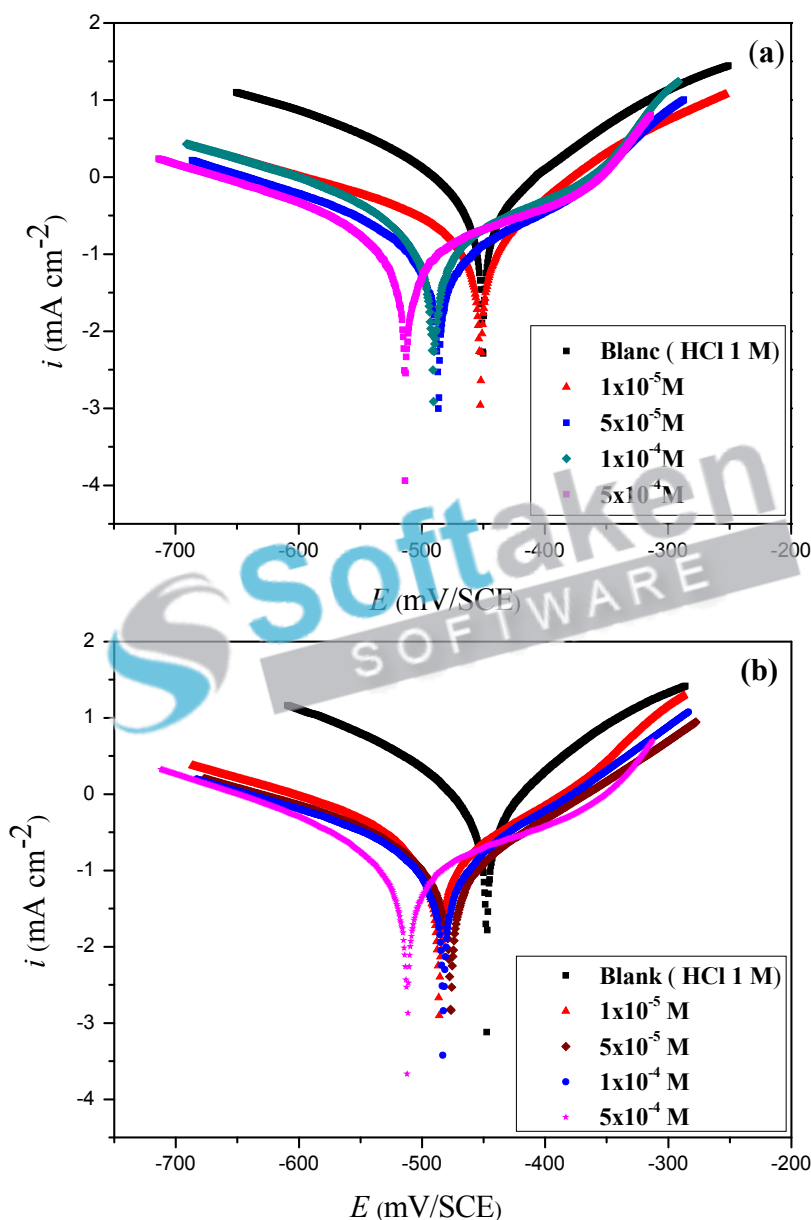


Figure III. 22: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans du HCl 1 M en présence et en l'absence de concentrations différentes de (a) L1 et (b) L2.

D'après la figure III.22, on remarque que l'augmentation de la concentration en inhibiteur L1

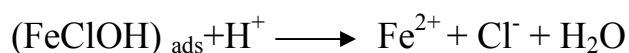
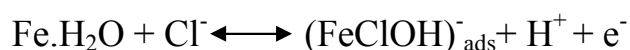
You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

et L2 s'accompagne d'une diminution du courant anodique et cathodique ; toute fois cette

diminution du courant n'est pas proportionnelle à la quantité d'inhibiteur introduite. Ce résultat montre que l'ajout des l'inhibiteurs réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction du dégagement d'hydrogène [36].

Dans notre cas, Les courbes de polarisation cathodiques en présence et en absence des inhibiteurs se présentent sous forme de droites 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 [37,38]. L'ajout de L1 et L2 au milieu corrosif se traduit par une légère modification des pentes de Tafel (bc). Ce résultat nous ramène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition des produits synthétisés [39]. Dans le domaine anodique, l'ajout des inhibiteurs provoque une diminution du courant sans pour autant changer la pente, confirmant ainsi le caractère mixte des produits synthétisés.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution des courants. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [40], selon le mécanisme suivant [41] :



Les différents paramètres électrochimiques de corrosion obtenus à partir des droites de Tafel de L1 et L2, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et l'efficacité inhibitrice η_p (%) sont reportés dans le tableau III.13.

Tableau III.13: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans une solution de HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs L1 et L2 à différentes concentrations.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>C</i> (M)	<i>E_{corr}</i> (mV/SCE)	<i>b_a</i> (mV/dec)	<i>-b_c</i> (mV/dec)	<i>I_{corr}</i> ($\mu A/cm^2$)	<i>R_p</i> (Ωcm^2)	<i>η_p</i> (%)	<i>θ</i>
HCl 1M (Blanc)	-	-450.1	160.4	225.6	1626.2	18.47	-	-
4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenyléthanediimine (L1)	1×10^{-5} 5×10^{-5} 1×10^{-4} 5×10^{-4}	-452.3 -486.5 -490.5 -513.1	96.7 146.9 131.4 163.1	183.5 101.7 108.4 106.3	178.3 117.58 82.93 75.81	140.43 214.13 239.51 266.17	89.03 92.76 94.89 95.33	0.89 0.93 0.95 0.95
4,4'-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenyléthanediimine (L2)	1×10^{-5} 5×10^{-5} 1×10^{-4} 5×10^{-4}	-485.8 -476.2 -482.6 -511.9	153.5 128.8 119.7 189.9	172.6 161.8 158.7 119.1	210.51 129.79 124.34 94.56	160.83 218.16 243.08 243.20	87.05 92.01 92.35 94.18	0.87 0.92 0.92 0.94

L'examen des résultats énumérés dans le tableau III.13 montre que les densités de courant de corrosion i_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît; Indiquant significativement la formation d'un film protecteur par des molécules inhibitrices et donc l'inhibition se produit [42]. Ceci démontre la nature inhibitrice effective des molécules bases de Schiff [43]. De plus, L'ajout de L1 et L2 au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente. L'addition des inhibiteurs modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et on remarque que l'efficacité inhibitrice η_p (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, et qui présente un rendement d'inhibition maximum de 95.33% et 94.18% respectivement désignés à L1 et L2.

Pour une polarisation anodique en présence de HCl 1 M (Figure III. 22), une tension supérieure à **-300 mV** a peu d'effet sur la présence de L1 et L2 lorsque le potentiel est devenu plus positif que le potentiel de désorption (E_d) [44], suivi d'une diminution de l'efficacité inhibitrice. Cela signifie que le mode d'inhibition de L1 et L2 dépend du potentiel de l'électrode. Le comportement des bases de Schiff à des potentiels supérieurs à **-300 mV** peut être le résultat d'une dissolution significative de la surface de l'acier, entraînant la désorption de L1 et L2 adsorbés de la surface de l'électrode. Dans ce cas, le taux de désorption des bases de Schiff est supérieur à son taux d'adsorption. Le phénomène peut s'expliquer par l'égalité de la vitesse d'adsorption de l'inhibiteur et celle de l'oxydation du métal conduisant à une désorption des molécules inhibitrices de la surface de l'électrode [45]. Cependant, les bases de Schiff influencent la réaction anodique à des potentiels plus négatifs que **-300 mV**. Ceci indique que L1 et L2 présentent des effets d'inhibition cathodique et anodique. Cette observation est l'indication d'un contrôle de type mixte, le L1 et le L2 agissent principalement comme inhibiteurs de type mixte dans la solution HCl 1 M. Si le changement de potentiel de corrosion est supérieur à ± 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de la solution à blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme un type anodique ou cathodique [46]. En ce qui concerne le cas présent, les changements des potentiels en présence de L1 et L2 ont des valeurs plus négatives et sont inférieures à 85 mV, ce qui indique que les inhibiteurs étudiés agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une légère efficacité cathodique prédominante [47, 48]. Les molécules base de Schiff présentent le meilleur rendement d'inhibition, probablement en raison de l'excès d'atomes d'azote et la présence d'un cycle aromatique dans les molécules, ce qui peut augmenter l'adsorption des molécules à la surface. D'autre part, nous remarquons que les résultats ayant été traités aux mesures gravimétriques et ceux relatifs aux mesures électrochimiques sont en bon accord.

III.2.1.2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour mieux appréhender le mécanisme du processus ayant lieu au niveau de l'interface électrode/solution, nous avons réalisé les mesures d'impédance électrochimique. Cette technique 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 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, apparaît la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [49]. Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

100 KHz-10 mHz, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV autour de la valeur stationnaire de E_{corr} . Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes, appelés diagrammes de Nyquist. L'analyse d'un spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Ces diagrammes sont traités à l'aide du logiciel *ZView* en proposant un circuit électrique équivalent (CEE) respectant les conditions primordiales. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 30 min d'immersion en milieu HCl 1M à 25°C, sans et avec inhibiteur à différentes concentrations. Les diagrammes de Nyquist obtenus pour L1 et L2 sont présentés respectivement dans la figure III.23.

La figure III.24 donne un exemple dans la représentation complémentaire de Bode.

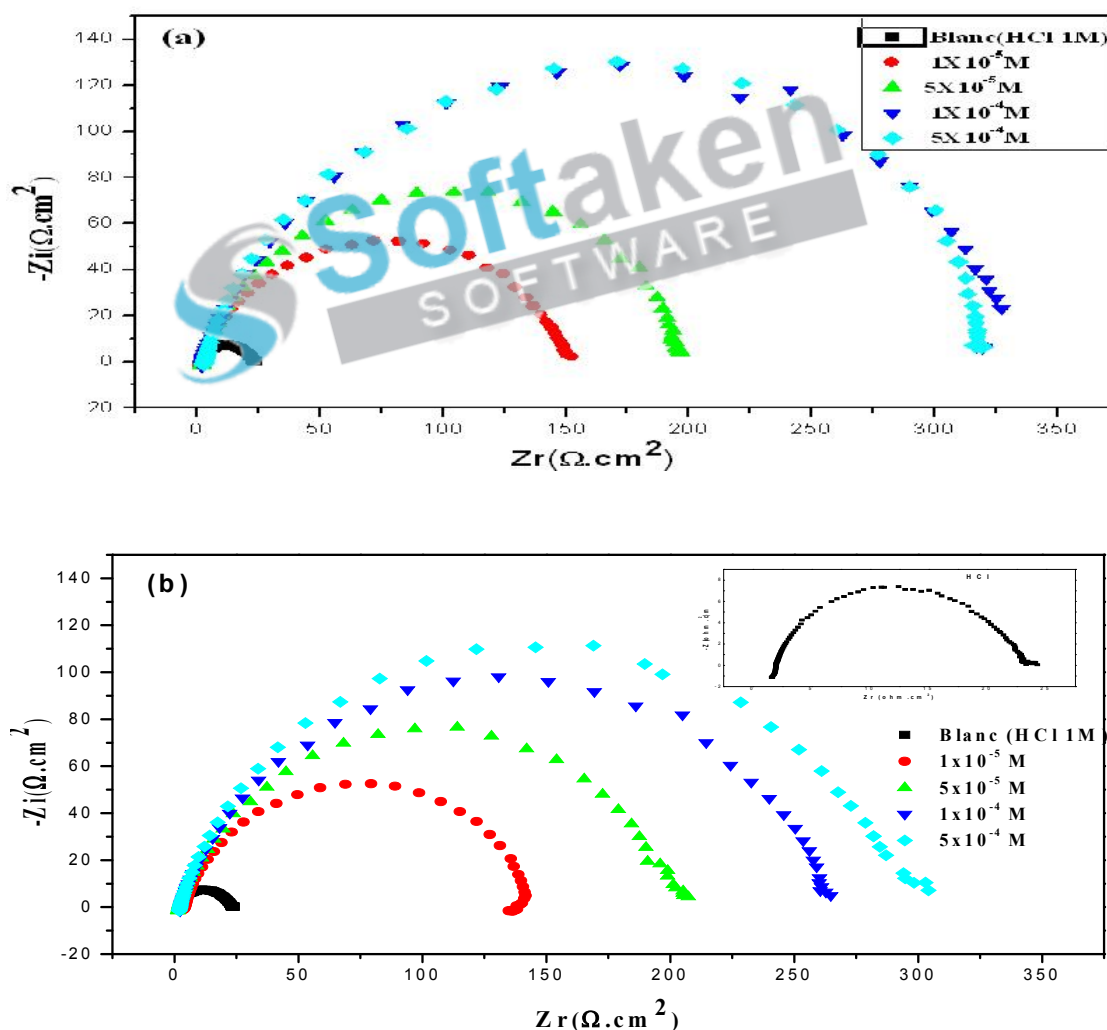


Figure III.23 : Diagramme de Nyquist pour l'acier doux dans HCl 1,0 M en présence et en l'absence de différentes concentrations de (a) L1 et (b) L2.

III.2.1.2. 2. a. Analyse des diagrammes d'impédance :

- Les demi-cercles irréguliers dérivés des données d'impédance indiquent un comportement électrochimique non idéal sur la surface de l'électrode, qui peut être dû à la dispersion de fréquence, à l'inhomogénéité, à la rugosité de la surface métallique et aux actions de transmission des substances. Comme le montre la figure III.23, les diagrammes de Nyquist en présence de L1 et L2 sont semblables au blanc, c'est-à-dire que le composé inhibiteur bloque le comportement de corrosion du fer en contrôlant l'activation de la réaction électrochimique sans changer sa nature.
- Dans la Figure III.23, nous ne pouvons observer qu'une boucle capacitive pour tous les diagrammes d'impédance qui est liée au comportement de la capacité à double couche ainsi qu'au processus de transfert de charge entre la surface métallique et l'électrolyte [50, 51]. Les diamètres des demi-boucles de Nyquist augmentent à mesure que la concentration des bases de Schiff augmente, ce qui suggère l'effet de protection amélioré de l'inhibiteur sur les dommages causés par le métal dans la solution corrosive. D'après certains auteurs, la boucle capacitive éventuellement apparente à haute fréquence peut être attribuée au processus de relaxation dans l'oxyde naturel présent à la surface de l'échantillon et à ses propriétés diélectriques [46, 47].

De plus, les courbes de Bode et les angles de phase testées sur une surface d'acier doux dans une solution de HCl 1 M contenant diverses concentrations des inhibiteurs L1 et L2 ont été tracées en utilisant les mêmes données expérimentales au format Nyquist (Figure III.24). L'interception haute fréquence avec l'axe des réels dans les diagrammes de Bode est considérée comme la résistance à la solution (R_s), et la fréquence basse est affectée à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) [52]. La figure III. 24a montre les tracés d'impédance à basse fréquence se déplaçant à des valeurs absolues plus élevées à mesure que la concentration des inhibiteurs augmente, ce qui suggère une plus grande résistance de la couche adsorbée qui est liée à l'adsorption des composés azométhines sur la surface d'acier doux dans HCl et qui a aussi pour rôle de retarder le transfert de charge de la réaction. Les courbes représentant les angles de phase (Figure III.24b) sont attribuées à une certaine nature physique de la surface, c'est-à-dire à l'inhomogénéité, à la rugosité et au site actif de la surface de l'acier doux, résultant de l'attaque du milieu corrosif. D'autre part, le développement de la couverture de surface par les molécules inhibitrices améliore l'homogénéité de surface, qui est détectée par l'augmentation continue du décalage d'angle de phase [53, 29]. On peut noter que

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

tous les angles de phase sont inférieurs à 90° , c'est-à-dire que le comportement pur des

condensateurs ne se produit pas en raison d'une inégalité de surface métallique ou d'interférence de courant [54]. Dans la figure III.24b, le seul pic de phase à la fréquence moyenne indique la seule constante de temps, ce qui est en accord avec l'analyse de Nyquist. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour la concentration 5×10^{-4} M a été obtenu en utilisant ce modèle (Figure III.25). Les données d'impédance ont été analysées avec ZView 2.80, logiciel de circuit équivalent.

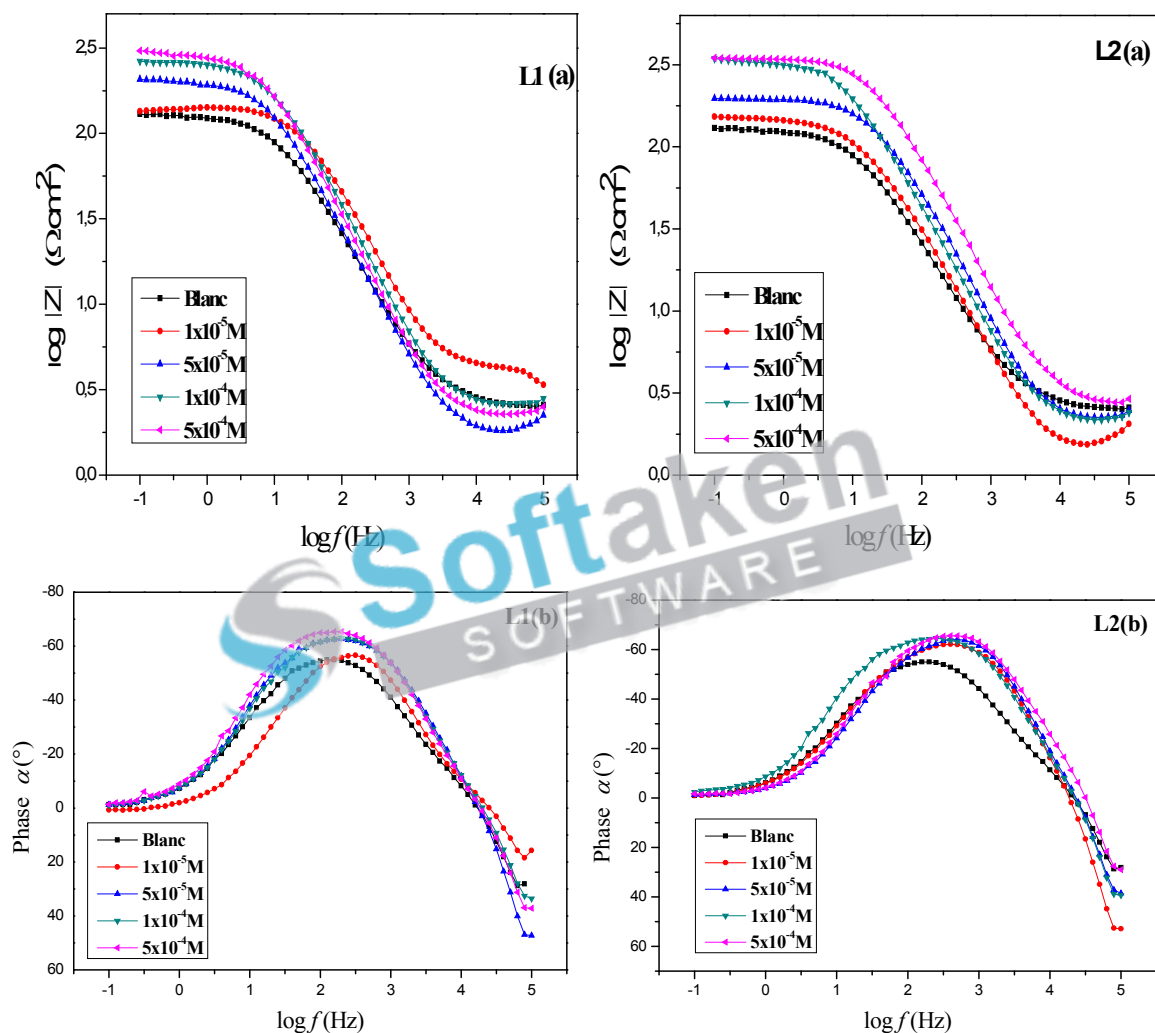


Figure III.24: Exemple de diagrammes de Bode pour l'acier X38 en milieu HCl 1M, obtenu en absence et en présence de diverses concentrations en inhibiteurs L1 et L2.

(a) représentation du module en fonction de la fréquence et (b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.

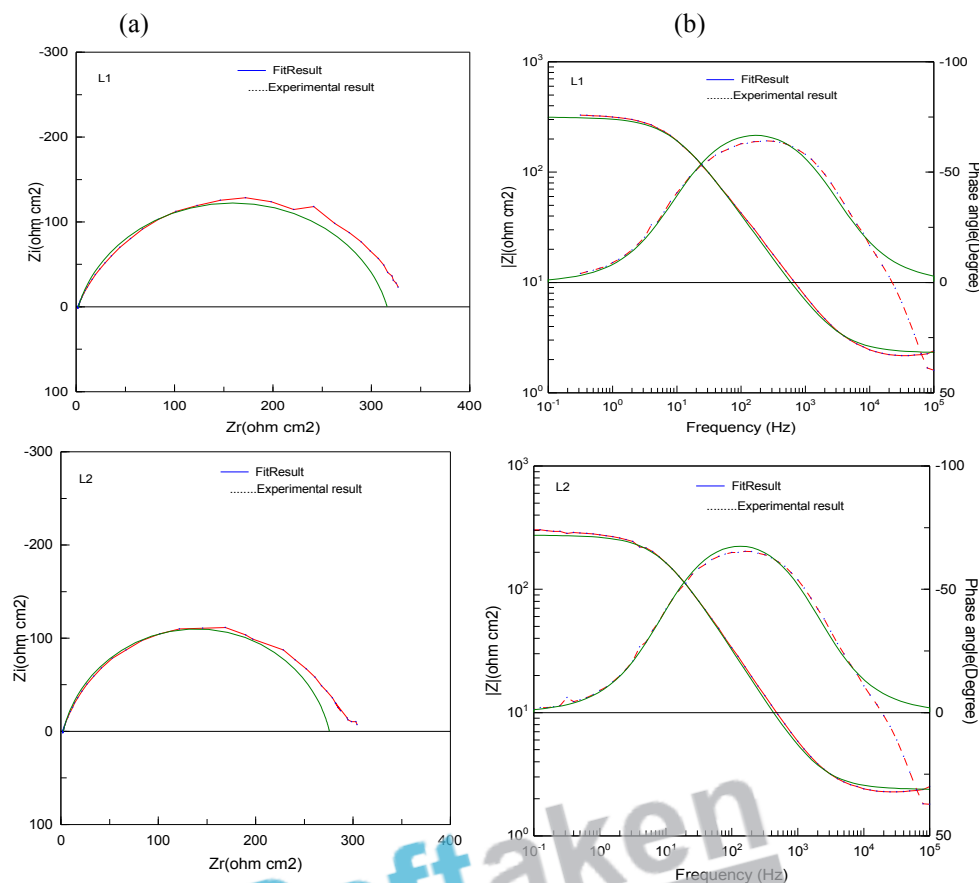


Figure III.25: Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X38 dans une solution HCl 1M + 5×10^{-4} M en bases de Schiff L1 et L2 (a) Tracé de Nyquist et (b) Tracé de Bode; (.....) résultat expérimental; (-) résultat ajusté.

Le comportement technique peut être bien expliqué par des modèles électriques purs qui permettent de vérifier et de calculer des valeurs numériques correspondant aux propriétés physiques et chimiques du système électrochimique étudié. Le circuit électrique équivalent utilisé pour traduire le processus de corrosion des inhibiteurs sur la surface de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique est représenté sur la figure III.26.

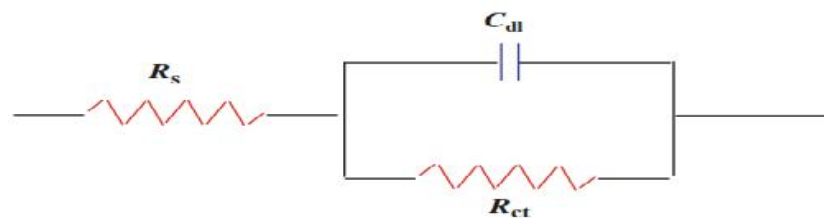


Figure III.26: Modèle de circuit équivalent pour l'analyse d'impédance.

R_s : résistance de l'électrolyte, R_{ct} : résistance de la double couche,

C_{dl} : capacité de la double couche

You are using the evaluation version of PDF element. It only prints the PDF version to remove this dummy text and logo.

Il comprend une résistance en solution (R_s), en série avec la combinaison en parallèle de la capacité de la double couche (C_{dl}) et une résistance de transfert de charge (R_{tc}) [55, 56]. Les valeurs de C_{dl} sont calculées en utilisant l'équation suivante:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \times \frac{1}{R_{tc}} \quad (4)$$

Où $f_{\max}$ est la fréquence à laquelle la partie imaginaire $-\text{Im}(Z)$ de l'impédance est maximale. L'efficacité inhibitrice est déterminée en utilisant la relation :

$$\eta_{\text{Im } p} (\%) = \frac{R_{tc}^{\text{inh}} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}^{\circ}} \times 100 \quad (5)$$

Où R_{tc} et R_{tc}^{inh} sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tels que: la résistance de transfert R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$), la capacité de la double couche C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$), ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice $\eta_{\text{Imp}} (\%)$, déduites à partir des diagrammes précédents pour différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2, sont rassemblées dans le tableau III.14.

Tableau III.14: Paramètres d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en L1 et L2.

Inhibiteurs	C(M)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$\eta_{\text{Imp}} (\%)$	θ
HCl 1M (Blanc)	-	21.63	132	-	-
4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenyléthanediimine (L1)	1×10^{-5}	149.17	66.81	85.49	0.85
	5×10^{-5}	201.20	60.21	89.24	0.89
	1×10^{-4}	322.23	40.60	93.28	0.93
	5×10^{-4}	343.54	24.95	93.70	0.94
4,4'-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenyléthanediimine (L2)	1×10^{-5}	136.09	79.34	83.51	0.84
	5×10^{-5}	198.52	69.49	89.24	0.89
	1×10^{-4}	259.65	60.68	91.67	0.92
	5×10^{-4}	286.24	45.39	92.64	0.93

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Il est clair d'après les résultats obtenus qu'il existe une modification importante de la réponse d'impédance de l'acier de la solution non inhibée et de la solution corrosive. Cela indique que l'impédance du substrat inhibé augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs [57,58]. Avec l'addition des inhibiteurs L1 et L2, les valeurs de R_{tc} augmentent et le caractère capacitif de la double couche C_{dl} diminue. Cela peut être interprété comme étant due à l'adsorption, dans ce cas, la double couche formée à partir de la surface de X38 et de la solution qui contient l'inhibiteur, est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du remplacement graduel de la molécule d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice, réduisant ainsi les sites actifs de corrosion [59]. L'épaisseur du film formé augmente avec la concentration croissante de l'inhibiteur. En présence des inhibiteurs étudiés, L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Pour une concentration optimale de 5×10^{-4} M, la valeur maximale de η_{imp} (%) a atteint 93.70 % pour L1 et 92.64 % pour L2. La variation de l'efficacité inhibitrice pourrait être attribuée, soit à la composition chimique riche en hétéroatomes, soit à la taille et à la masse moléculaire des inhibiteurs [60]. Il est clair qu'il existe une conformité entre le graphe d'impédance mesuré et celui calculé par le modèle de circuit équivalent utilisé. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et l'étude gravimétrique. Par conséquent, ces résultats confirment, une fois encore, que les bases de Schiff étudiées sont capables de servir d'inhibiteurs de corrosion.

III.2.1.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les variations de η (%) déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration des bases de Schiff synthétisées, sont représentées sur la figure III.27. Nous constatons qu'il ya accord raisonnable entre les valeurs de η (%) déterminées par les différentes techniques citées précédemment.

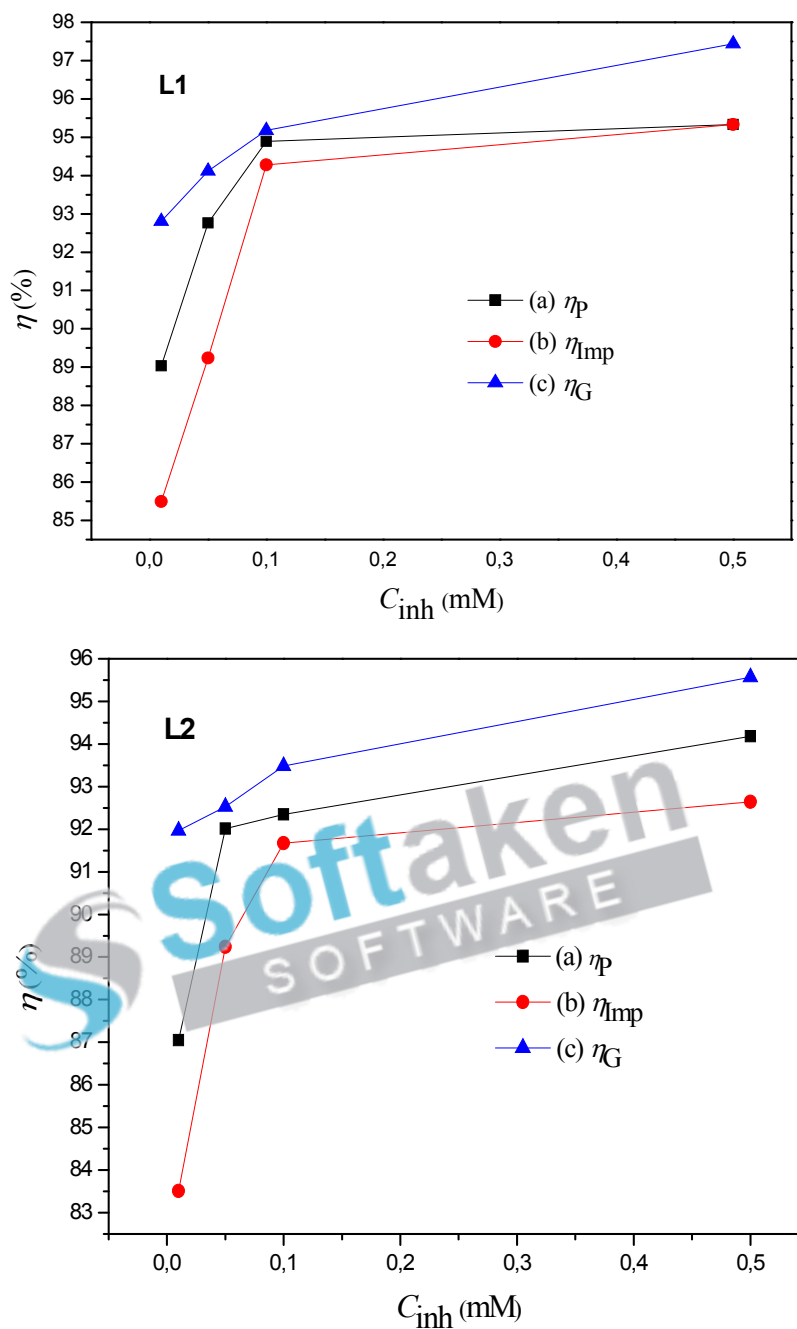


Figure III.27. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les courbes de polarisation, (b) par les diagrammes d'impédance, (c) par les mesures gravimétriques.

III.2.1.4. Isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non-uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée

être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [61]. En fait, les molécules du solvant H₂O pourraient également s'adsorber à l'interface métal / solution [62]. L'adsorption des molécules inhibitrices organiques de la solution aqueuse à l'interface métal-solution peut être considérée comme un processus d'adsorption de substitution entre les composés organiques dans la phase aqueuse [Org (sol)] et les molécules d'eau à la surface de l'électrode [H₂O (ads)] :



Lorsque n est le rapport de taille représentant le nombre de molécules d'eau remplacé par un adsorbat organique. Pour les inhibiteurs organiques qui possèdent la capacité d'adsorber sur la surface métallique, la réaction de dissolution empêchant la couverture de surface peuvent être évaluées comme l'efficacité d'inhibition. La relation entre l'efficacité d'inhibition et la concentration de l'inhibiteur à température constante, appelée isotherme, donne un aperçu du processus d'adsorption [63]. Ainsi, Plusieurs isothermes d'adsorption telles que Frumkin, Temkin et Langmuir, ont été évaluées afin de sélectionner l'isotherme d'adsorption convenable à l'aide du coefficient de corrélation R² (Figure III.28, III.29 et III.30). Selon ces isothermes, θ est lié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (7)$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (8)$$

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (9)$$

Où C_{inh} représente la concentration de l'inhibiteur; θ est le taux de recouvrement de la surface et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption-désorption et "a" est une constante d'interaction des particules adsorbées est le paramètre d'interaction des molécules adsorbés. Le taux de recouvrement de la surface (θ) pour différentes concentrations a été évalué à partir des données de la perte de poids. Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Les courbes $\frac{C_{\text{inh}}}{\theta}$ en fonction de

la concentration sont linéaires pour les deux inhibiteurs L1 et L2, respectivement. Cela montre que leurs adsorptions sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ce dernier s'est avéré le meilleur modèle capable de décrire l'adsorption des composés étudiés [64]. Les coefficients de corrélation élevés des courbes ajustées sont autour de l'unité ($R^2 = 0.99998$ pour L1, $R^2 = 0.99998$ pour L2). Ceci révèle que la tendance à l'inhibition des inhibiteurs est due à l'adsorption de ces molécules synthétisées sur la surface métallique [65] (Tableau III.15). L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. Il existe une bonne corrélation entre la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}), par l'équation suivante:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (10)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température en kelvin (K). 55,5 indique la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol l^{-1}). Les valeurs de K_{ads} et celles des énergies libres standards ΔG^0_{ads} pour les bases de Schiff étudiées sont énumérées dans le tableau III.15. Les valeurs relativement élevées de la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) reflètent une capacité d'adsorption de ces molécules sur la surface d'acier doux, conduisant à une meilleure performance de l'inhibition. Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [66], ainsi que de fortes interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métallique [67]. Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} autour de -20 kJ mol^{-1} ou moins sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules organiques chargées et la surface métallique chargée (physisorption); Tandis que ceux autour de -40 kJ mol^{-1} ou supérieur impliquent le partage ou le transfert de charge des molécules organiques à la surface métallique pour former un type de liaison coordonnée (chemisorptions) [68,69]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées pour les composés (L1) et (L2) sur l'acier doux dans 1,0 M de HCl sont voisines de -20 kJ mol^{-1} , montrant que ces deux inhibiteurs sont physisorbés [70]. En plus de l'interaction électrostatique, il peut y avoir d'autres interactions [71]. Les valeurs élevées de K_{ads} et ΔG^0_{ads} peuvent être attribuées à une adsorption plus élevée des molécules inhibitrices à l'interface de la réaction des métaux [72].

La valeur de ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} peut être calculée en utilisant l'équation de van't-Hoff:

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{ads}}{R} \quad (11)$$

Où ΔH°_{ads} l'enthalpie apparente d'adsorption et ΔS°_{ads} l'entropie apparente d'adsorption, respectivement. La relation entre $\ln(K_{ads})$ et $1/T$ a donné une droite avec une pente de $(-\Delta H^\circ_{ads}/R)$ et une intersection égale à $[\Delta S^\circ_{ads}/R + \ln(1/55.5)]$. Des annonces ΔH°_{ads} et des annonces ΔS°_{ads} ont été calculées et présentées dans le tableau III.15. Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des inhibiteurs peuvent fournir des informations précieuses sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Bien qu'un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H^\circ_{ads} > 0$) soit attribué sans équivoque à la chimisorption, un processus d'adsorption exothermique ($\Delta H^\circ_{ads} < 0$) peut impliquer la physisorption ou la chimisorption ou un mélange des deux processus [73, 74]. Dans un processus exothermique, la physisorption peut se distinguer de la chimisorption en considérant la valeur absolue des annonces ΔH°_{ads} . De plus, si la valeur de ΔH°_{ads} est < 41.86 kJ / mol, alors il s'agit de Physisorption. Tandis que, pour le procédé de chimisorption, les valeurs de ΔH°_{ads} sont dans et autour de 100 kJ / mole. Dans le cas de L1 et L2, la valeur d'enthalpie positive reflète que les inhibiteurs s'adsorbent sur l'acier doux par une réaction endothermique. C'est la raison de la diminution en η (%) avec la température. Le signe positif de ΔS°_{ads} est également lié au processus de substitution, qui peut être attribué à l'augmentation de l'entropie du solvant et à l'entropie de désorption de l'eau plus positive. Il est également interprété par l'augmentation des désordres dû à plus de molécules d'eau qui peuvent être désorbées de la surface de métal par une molécule d'inhibiteur [75].

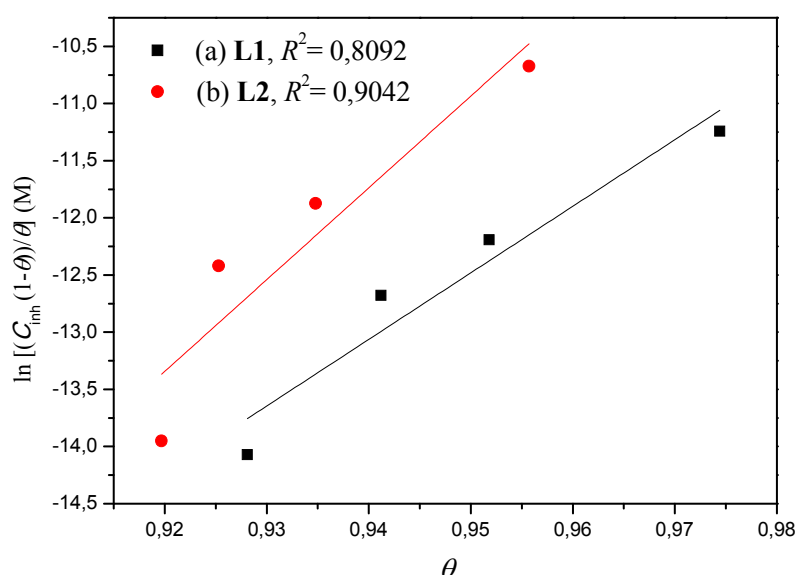


Figure III.28 : Isotherme d'adsorption de **Frumkin** sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 °C des bases de Schiff: L1(a) et L2(b).

You are using the evaluation version of PDF-Chem. Please purchase the full version to remove this dummy text and logo.

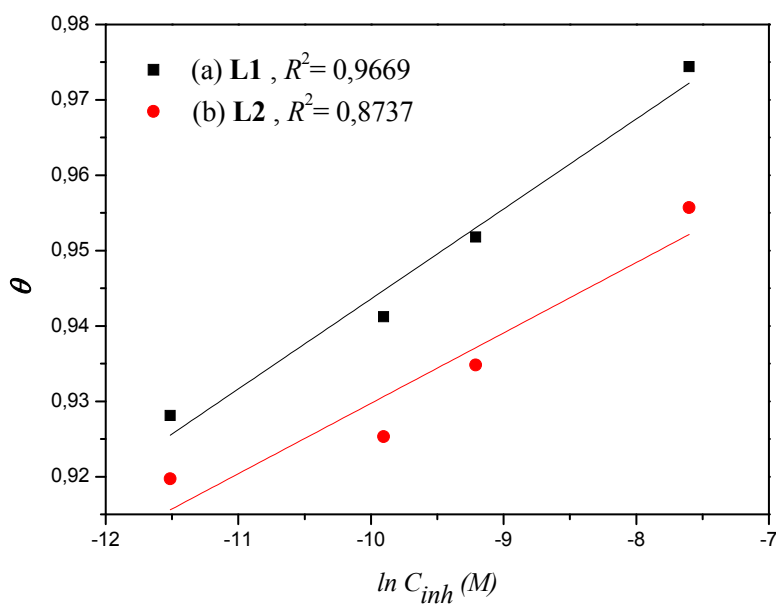
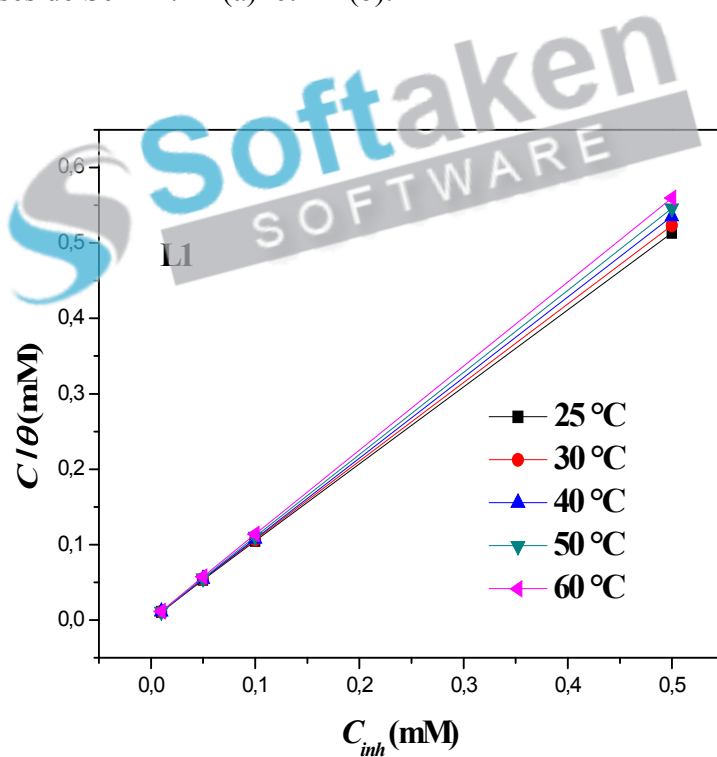


Figure III.29 : Isotherme d'adsorption de Temkin sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 °C des bases de Schiff : L1(a) et L2 (b).



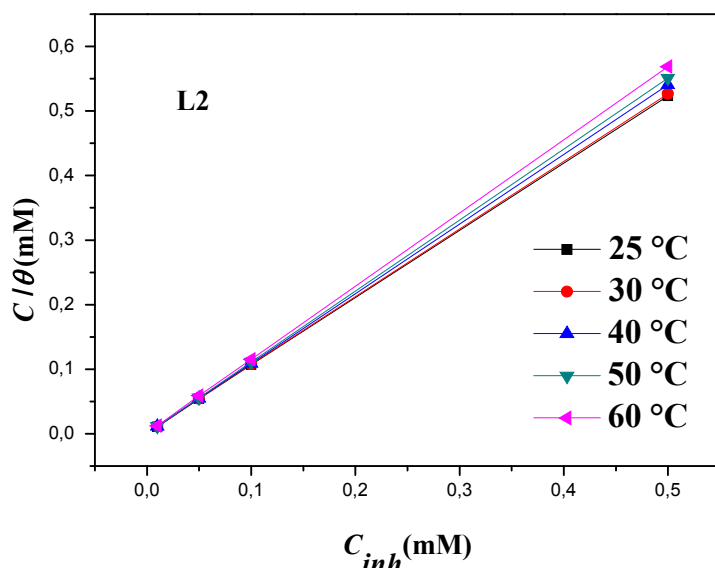


Figure III. 30 : Plots isothermes de **Langmuir** pour L1 et L2 sur surface d'acier doux dans une solution de HCl 1 M à différentes températures.

Tableau III.15 : Les valeurs de K_{ads} , de ΔG°_{ads} , de ΔH°_{ads} et de ΔS°_{ads} pour l'acier obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les bases de Schiff étudiées dans du HCl 1M à différentes températures.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>Température</i> (K)	R^2	K_{ads} ($m M^{-1}$)	ΔG°_{ads} ($KJ mol^{-1}$)	ΔH°_{ads} ($KJ mol^{-1}$)	ΔS°_{ads} ($J mol^{-1} K^{-1}$)
L1	298	0.99998	599.37	-25.79	21.43	158.26
	303	0.99999	730.83	-26.78		
	313	1.00000	746.26	-29.37		
	323	0.99999	1154.10	-29.54		
	333	0.99998	1537.98	-29.72		
L2	298	0.99998	641.02	-25.96	22.14	160.19
	303	0.99998	628.93	-26.48		
	313	0.99999	662.25	-28.66		
	323	1.00000	1096.60	-28.96		
	333	1.00000	1590.63	-30.58		

III.2.1.5. Effet de la température

De nombreux changements se produisent sur l'interface métal / solution, tels que la désorption d'inhibiteurs et la décomposition ou le réarrangement de l'inhibiteur lui-même. C'est le résultat de l'impact de la température sur le processus de corrosion du métal en solution agressive.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. **Gomma** a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés, soit pour la protection de l'acier (par l'acide tartrique ou malique dans l'intervalle 35-55°C) [76], soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'intervalle (30-65°C)[77]. Ces études ont relevé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. **Aljourani** et coll. ont aussi étudié l'effet de la température sur l'efficacité du benzimidazole et ses dérivés vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M dans l'intervalle 25-55°C [78]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. **Soltani** et coll. ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs étude sur l'efficacité inhibitrice de plusieurs bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 2M dans l'intervalle 35-75°C [79].

Afin de déterminer l'effet de ce facteur sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des composés synthétisés, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour des températures égales à 30, 40, 50 et 60°C. Les résultats obtenus après deux heures d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs L1 et L2 sont récapitulés dans le tableau III. 16.

Tableau III. 16: Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition pour l'acier doux dans le HCl 1 M en présence et en absence de différente concentration des bases de Schiff L1 et L2 pendant 2 heures d'immersion à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids.

Température (K)	Concentration	Inhibiteur L1		Inhibiteur L2	
		$V_{corr\ G} (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	$\eta_G (\%)$	$V_{corr\ G} (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	$\eta_G (\%)$
303	blanc	0.634	-	0.634	-
	1×10^{-5}	0.0493	92.22	0.0584	90.78
	5×10^{-5}	0.0464	92.68	0.0490	92.27
	1×10^{-4}	0.0382	93.97	0.0451	92.88
	5×10^{-4}	0.028	95.58	0.0321	94.93
313	blanc	1.494	-	1.494	-
	1×10^{-5}	0.1359	90.90	0,178	88.08
	5×10^{-5}	0.1191	92.02	0,1363	90.87
	1×10^{-4}	0.1078	92.85	0.1248	91.64
	5×10^{-4}	0.098	93.44	0.112	92.41
323	blanc	2.299	-	2.299	-
	1×10^{-5}	0.255	88.90	0.3022	86.85
	5×10^{-5}	0.2236	90.27	0.231	89.95
	1×10^{-4}	0.2186	90.49	0.2259	90.17
	5×10^{-4}	0.193	91.60	0.212	90.77
333	blanc	3.738	-	3.738	-
	1×10^{-5}	0.5245	85.96	0.683	81.72
	5×10^{-5}	0.4748	87.29	0.5694	84.76
	1×10^{-4}	0.462	87.64	0.4922	86.83
	5×10^{-4}	0.340	89.34	0.452	87.90

Le tableau III.16, indique que $V_{corr\ G}$, en absence d'inhibiteur, augmente avec l'accroissement de la température. En présence d'une concentration donnée de

L1 et de L2, V_{corrG} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles obtenues en absence d'inhibiteur. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule est rapide, indiquant une dissolution croissante avec l'augmentation de la température. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en L1 et L2, dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar et coll. [80] comme étant le résultat d'interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur. Singh et coll. [81] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique une meilleure efficacité inhibitrice. Ivanov [82] considère l'augmentation de η (%) avec la température comme un changement dans la nature du mode d'adsorption. L'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente. On constate que l'efficacité d'inhibition diminue de 95.58% à 89.34% pour L1 et de 94.93% à 87.90% pour L2. Ces résultats confirment que les molécules bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs dans la gamme de température étudiée [65]. Cette diminution de l'inhibition est due à la désorption des inhibiteurs adsorbés de la surface du métal et à la décomposition à température élevée [83]. Bien qu'il n'y ait pas beaucoup de différence entre η_G (%) des inhibiteurs, et l'ordre de l'efficacité d'inhibition à la température est comme suit: $L1 > L2$.

La figure III.31 représente l'évolution de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) de l'acier doux X38 immergé dans HCl 1M pendant 2 heures en fonction de la concentration des inhibiteurs L1 et L2. On remarque que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température et atteint une valeur de $0.340 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour L1 et $0.452 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour L2 pour une concentration optimale de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ à 60°C .

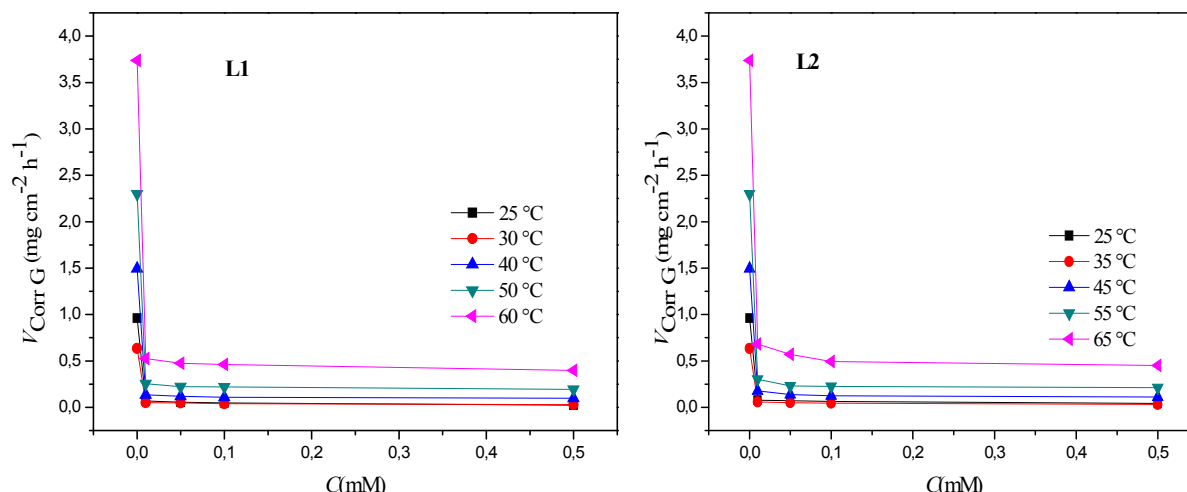


Figure III.31 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des bases de Schiff (L1) et (L2) à différentes températures, tracées à partir des valeurs de la gravimétrie pondérale.

L'évolution de l'efficacité inhibitrice η_G (%) en fonction de la concentration à différentes températures est présentée sur la figure III.32. On remarque que l'élévation de la température conduit à une diminution du taux d'inhibition.

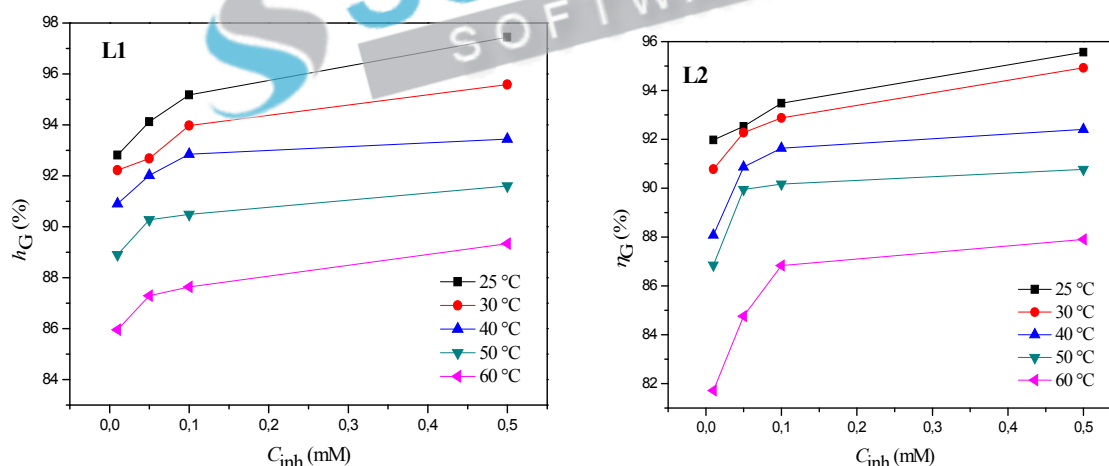


Figure III.32 : Evolution de l'efficacité inhibitrice η_G (%) en fonction de la concentration des bases de Schiff (L1) et (L2) à différentes températures, tracée à partir des valeurs de la gravimétrie pondérale.

Afin de recueillir plus d'informations sur l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibition des molécules bases de Schiff pour l'acier doux dans la solution de HCl 1 M, des mesures gravimétriques ont été effectuées à une concentration optimale 5×10^{-4} M en absence et en présence de L1 et L2 dans une plage de température allant de 30 à 60 °C (Figure III.33) [84-86]. Les résultats sont présentés dans le tableau III.17.

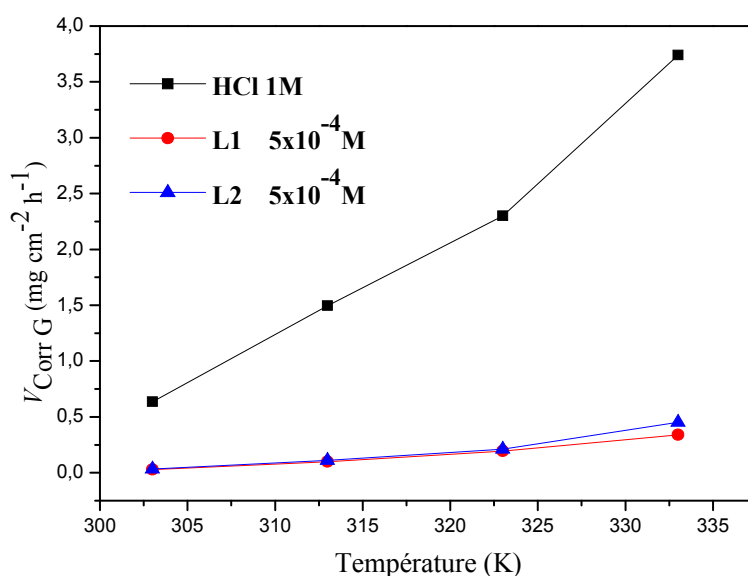


Figure III.33: Variation de V_{corrG} avec la température en absence et en présence des deux inhibiteurs à la concentration 5×10^{-4} M.

Tableau III.17: Evolution de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) et l'efficacité d'inhibition η_G (%) pour l'acier doux dans le HCl 1 M en présence et en absence des bases de Schiff L1 et L2 à une concentration optimale de 5×10^{-4} M, pendant 2 heures d'immersion à différentes températures.

Inhibiteurs		Température (K)			
		303	313	323	333
Blanc (HCl 1M)	$V_{corrG}^o (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	0.634	1.494	2.299	3.738
Base de Schiff L1	$V_{corrG} (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	0.028	0.098	0.193	0.34
	η_G (%)	95.58	93.44	91.60	89.34
Base de Schiff L2	$V_{corrG} (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	0.0321	0.112	0.212	0.452
	η_G (%)	94.93	92.41	90.77	87.90

On peut conclure d'après les résultats, que les deux inhibiteurs L1 et L2 résistent à la température et gardent leurs efficacités même à température élevée pour la concentration 5×10^{-4} M.

III.2. 1.5.1. Paramètres thermodynamiques d'activation

Il est important d'étudier les paramètres thermodynamiques pour mieux comprendre le mécanisme inhibiteur. Notons que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet aussi la détermination de l'énergie d'activation E_a , de l'enthalpie d'activation ΔH_a° et de l'entropie d'activation ΔS_a° du processus de corrosion. La dépendance de la vitesse de corrosion en fonction de la température est donnée par l'équation d'Arrhenius [87,88]. Cette dernière permettant d'étudier l'effet de la température sur la vitesse de corrosion.

$$V_{corrG} = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (12)$$

Dans cette équation (V_{corrG}) est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de gravimétrie), (A) est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, (R) la constante des gaz parfait et (T) la température absolue [89-91]. Les énergies d'activation apparentes (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à des concentrations différentes de L1 et L2 sont déterminées par régression linéaire du tracé de la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ($\ln V_{corr} = f(1/T)$) (Figure III.34). Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de 1, ce qui indique que la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique peut être élucidée à l'aide du modèle cinétique. La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^{inh}) ou en leur absence (E_a). Ceci permet de remonter à la nature d'adsorption de l'inhibiteur [92] :

1. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [93].

3. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{\text{inh}} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Analyse des résultats :

- Nous constatons que cette variation est linéaire. La pente $-E_a / R$ de chaque droite donne l'énergie d'activation E_a . Cette énergie est d'autant plus forte que l'inhibiteur est plus efficace. Elle est de l'ordre de 37.80 kJ. mol⁻¹ et 68.89 kJ. mol⁻¹ et 62.03 kJ. mol⁻¹ respectivement en absence et en présence des inhibiteurs L1 et L2 à la concentration 5x10⁻⁴ M.

- Les valeurs des énergies d'activation E_a obtenues en présence des inhibiteurs sont supérieures à celles obtenues en absence de ces derniers. Ce comportement est lié au phénomène de physisorption des inhibiteurs à la surface du métal [94]. Ces résultats confirment que L1 et L2 sont fortement adsorbés à la surface métallique par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [95].

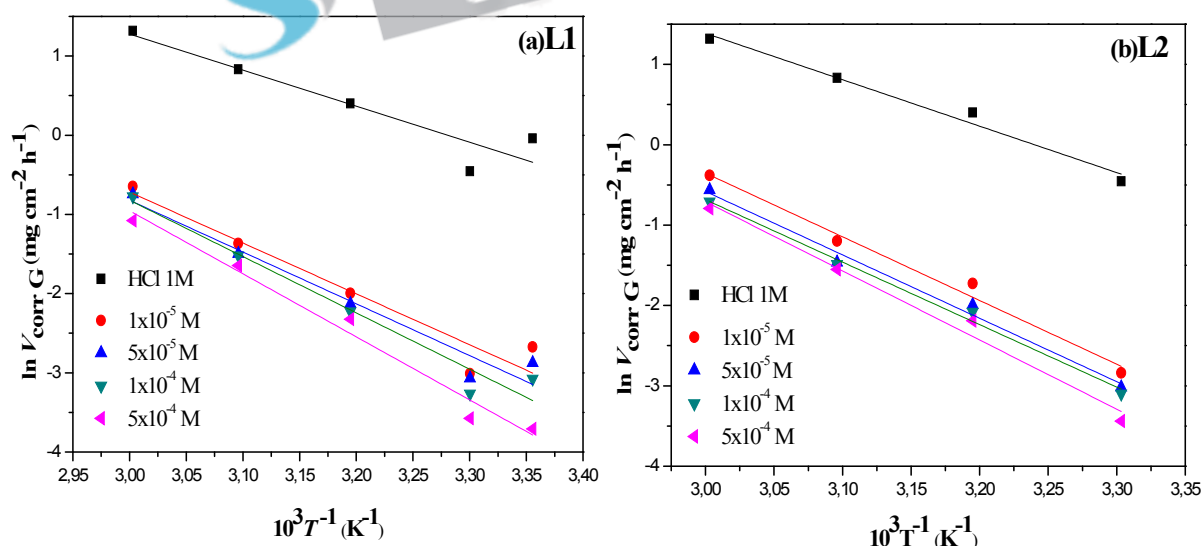


Figure III.34: Droites d'Arrhénius de la vitesse de corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations en L1(a) et L2 (b).

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie ΔH_a° et l'entropie ΔS_a° d'activation selon l'équation suivante [96] :

$$V_{\text{Corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

où h est la constante de Planck ($h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$ J. s), N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L1 et L2 Schiff (Figure III.35), avec une pente de $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$ [97]. Ce qui permet de déterminer les valeurs des paramètres d'activation du processus de corrosion : l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° ont été calculées et reportées dans le tableau III.18.

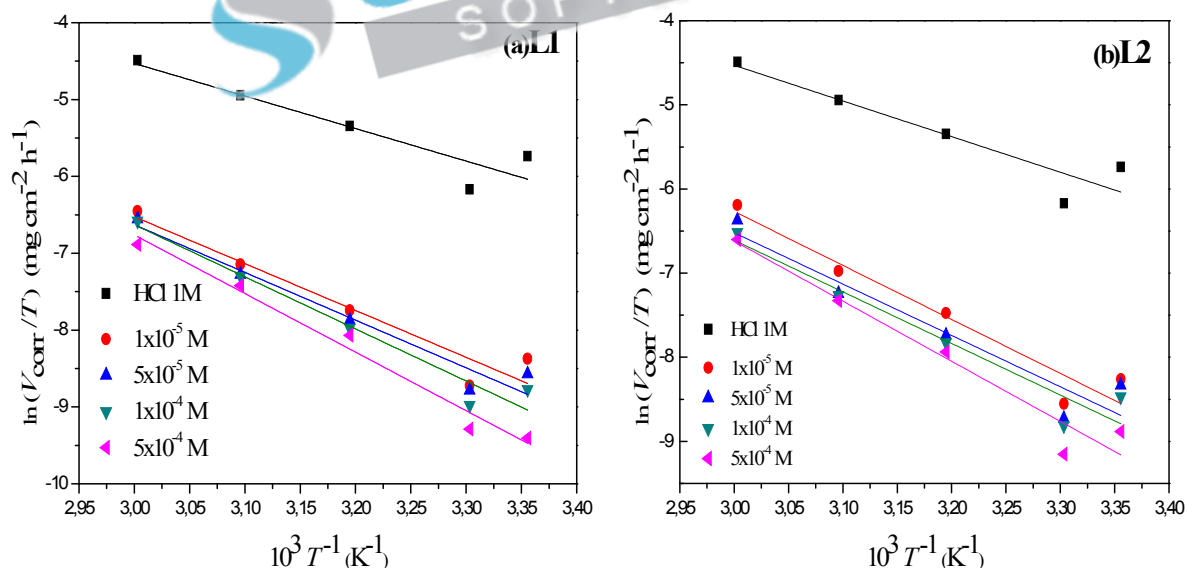


Figure III.35 : Diagrammes d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en L1 (a) et L2 (b).

Tableau III. 18 : Les valeurs des paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) de l'acier doux X38 dans HCl 1M seul et en présence de L1 et L2 à différentes concentrations.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>C(M)</i>	<i>E_a (KJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔH_a[°] (KJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔS_a[°] (J mol⁻¹ K⁻¹)</i>
	HCl 1M	37.801	35.199	-129.617
L1	1x10 ⁻⁵	53.300	50.694	-99.712
	5x10 ⁻⁵	54.225	51.618	-97.802
	1x10 ⁻⁴	58.972	56.365	-83.558
	5x10 ⁻⁴	68.895	63.369	-73.658
L2	1x10 ⁻⁵	53.339	50.732	-99.448
	5x10 ⁻⁵	53.609	51.002	-99.600
	1x10 ⁻⁴	55.967	53.360	-89.570
	5x10 ⁻⁴	62.031	59.424	-74.299

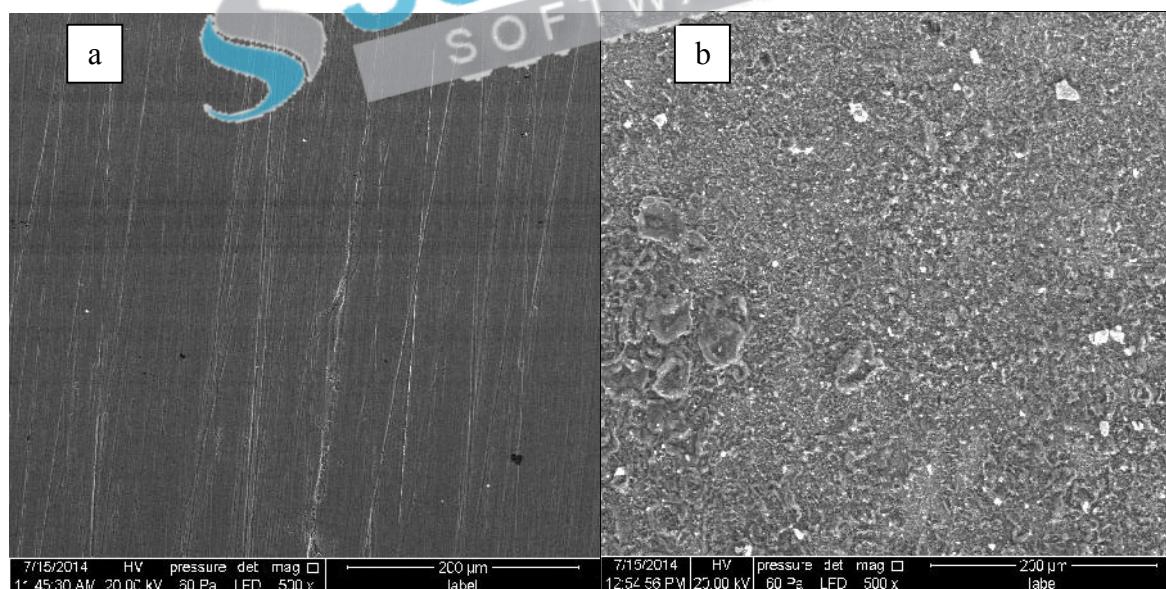
D'après le tableau III.18, on constate que :

Les valeurs d' E_a augmentent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Cela signifie que la présence de ces composés induit une barrière d'énergie pour la réaction de corrosion et la barrière augmente avec l'augmentation de la concentration de ces composés.

- Les signes positifs des enthalpies ΔH_a° reflètent que le processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier est un processus endothermique. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- Les valeurs élevées et négatives des entropies ΔS_a° impliquent que le complexe fer-molécule activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une décroissance du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé dans la solution [98,99].

III.2.1.6. Analyse de surface par MEB

La figure III. 36 (a-d) représente la morphologie des échantillons d'acier doux immergés dans du HCl 1 M en l'absence et la présence d'une concentration optimale des inhibiteurs étudiés L1 et L2 pendant 6 h de temps d'immersion à 25°C. Ceci va établir l'interaction des molécules inhibitrices avec la surface de l'acier qui semblait lisse avant l'immersion (Figure III.36(a)). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 6h immersion dans HCl 1M seul (Figure III.36(b)) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris, de quelques piqûres et des fosses, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence des inhibiteurs. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxyde de fer. Cependant, les micrographies de l'échantillon d'acier doux inhibé pour la même période d'intervalle de temps (Figure III. 36(c) – III.36(d)) étaient relativement recouvertes d'un produit traduisant la présence d'un produit organique, couvrant ainsi les rayures formées lors du polissage des métaux. On peut conclure que la morphologie de la surface de l'acier doux est remarquablement améliorée en présence de bases de Schiff L1 et L2. Cette découverte suggère en outre la formation d'un film protecteur sur une surface d'acier doux.



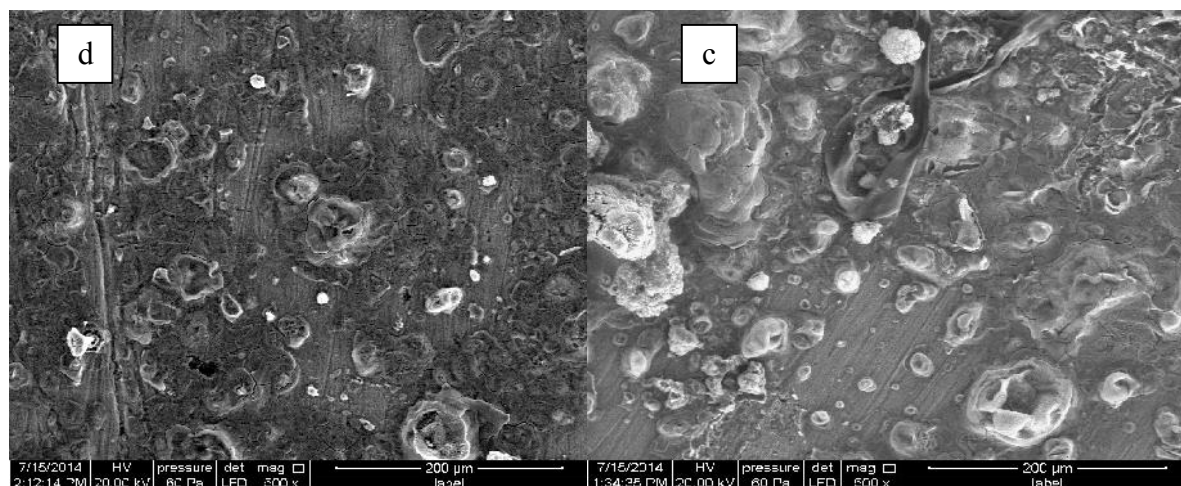


Figure III.36 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier : **(a)** avant immersion, **(b)** après 6 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C, **(c)** avec addition de L1 après 6 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C, **(d)** avec addition de L2 après 6 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.

III.2.2. Etude théorique

Il est généralement reconnu que la matière organique peut être un inhibiteur efficace de la corrosion de plusieurs métaux et alliages en milieu aqueux. Les connaissances étaient empiriques basées sur leurs propriétés macroscopiques physicochimiques. Plusieurs efforts ont été fournis actuellement, pour prédire théoriquement l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

D'avis général, le mécanisme de cette inhibition est la formation de liaison inhibiteur-métal ou inhibiteur-alliage par le biais d'électrons célibataire appartenant à l'inhibiteur. Cependant, il y a plusieurs tentatives de corrélation entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et un certain nombre de propriétés de ces molécules, telles que: dimension géométrique [100,101], surface de coupe [102], densité d'électrons [103], liaison π entre l'atome métallique et l'hétéroatome [104], potentiel d'ionisation et affinité électronique [105], structure moléculaire [106], moment dipolaire et forces intramoléculaires [107]..etc. L'étude théorique du processus d'inhibition de la corrosion ne peut pas être rigoureuse par la seule chimie théorique, à cause de l'énorme complexité de cette étude impliquant un grand nombre d'espèces : atome de la surface métallique, molécule inhibitrice et molécule du solvant. Les méthodes quantiques peuvent fournir des informations qualitatives et quantitatives utiles pour une meilleure compréhension du processus d'inhibition.

En effet l'utilisation des paramètres théoriques présente deux avantages importants à savoir la structure moléculaire et le mécanisme d'action. L'un des principaux défis de la

chimie théorique est de comprendre pourquoi certaines molécules sont stables alors que d'autres sont réactives, pourquoi un chemin réactionnel est préférentiel, est-il possible de prédire la sélectivité d'une réaction chimique, ou encore dans un cadre plus général, comment aboutir à la relation liant la structure à l'activité et les propriétés d'un système moléculaire. Notre objectif dans cette partie du travail est de présenter une étude théorique sur les structures électroniques et moléculaires des inhibiteurs étudiés. Nous commencerons par les méthodes qui se basent principalement sur des observations expérimentales pour prédire la réactivité d'une molécule, puis nous nous intéresserons essentiellement aux indices développés à partir de calculs théorique, tel que les charges partielles ou encore les coefficients de Fukui. Les paramètres chimiques quantiques pour les molécules L1 et L2 tels que : l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (E_H) (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO), l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante (E_{L1}) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO), l'énergie totale (E_T), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{L1} - E_H$), l'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), les valeurs d'électronégativité absolue (χ), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η), la mollesse (s), et la fraction d'électrons transférés (ΔN) ainsi que des concepts chimiques locales telles que la fonction de Fukui, $f(r)$ et la mollesse locale, $s(r)$. Afin d'explorer la cohérence théorique-expérimentale, les calculs chimiques quantiques ont été effectués avec des optimisations géométriques complètes à l'aide du logiciel standard Gaussian-03 [108], en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP (méthode hybride à trois paramètres (B3) de Becke) en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [109,110]. La base ,6-31G (d, p) [111] a été utilisée [112]. Cette méthode est devenue très populaire ces dernières années car elle peut atteindre une exactitude similaire à d'autres méthodes en moins de temps et moins coûteuse du point de vue informatique.

III.2.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) s'est avérée prometteuse et semble adéquate pour signaler les changements dans la structure électronique responsable de l'action inhibitrice. Le paramètre le plus fondamental dans DFT est la densité électronique $\rho(r)$ sur laquelle toutes les quantités chimiques sont exprimées [101]. Les paramètres structuraux calculés à partir du concept $\rho(r)$ se comparent bien aux paramètres calculés par le concept Ψ [113]. Dans le domaine de la chimie de réaction, la DFT dépasse la limite de la mécanique ondulatoire [114],
You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.
Et il apparaît comme une approche unique pour l'étude du mécanisme de réaction [115]. Les

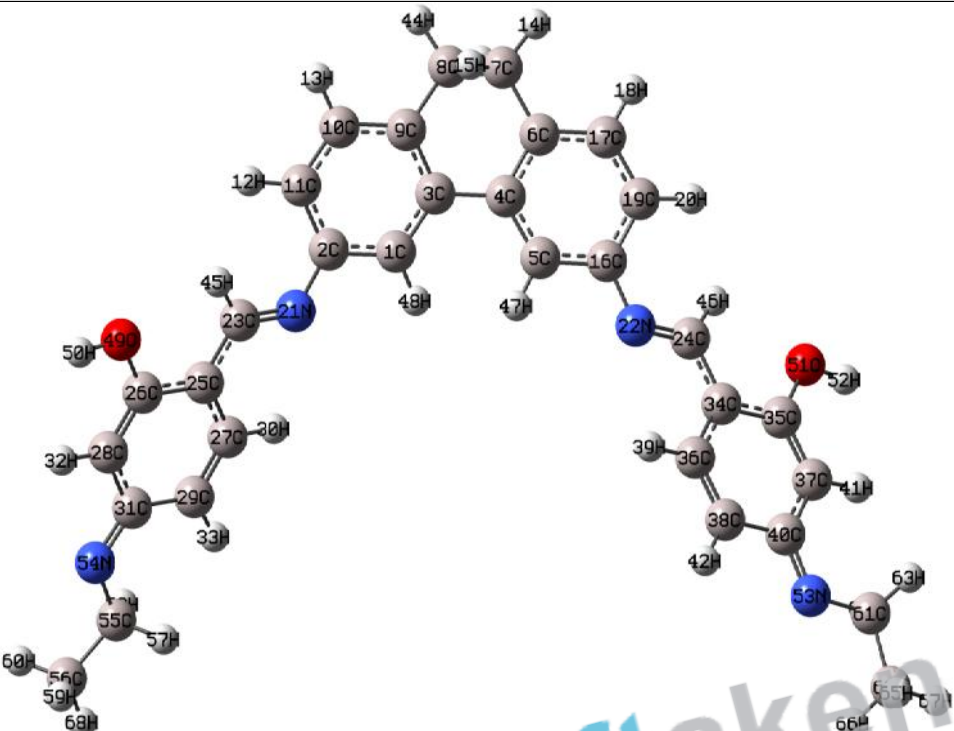
résultats de l'optimisation géométrique des composés synthétisés L1 et L2 sont présentés dans le tableau III.19.

III.2.2.1.1. Structure de géométrie d'équilibre

Les caractéristiques géométriques de la structure optimisée des molécules L1 et L2 (Les longueurs de liaison en Å et les angles de liaison en degrés), calculées au niveau B3LYP de la théorie en phase aqueuse et les valeurs sont présentées dans le tableau III.19.

Tableau III.19: Paramètres structuraux (distances en Å et angles en degrés) de L1 et L2 par la méthode B3LYP/6-31G (d, p).

Structure de L1	Paramètres géométriques
	-Les longueurs des liaisons: 7C-8C=1.534 Å° 21N-23C= 1.2847 Å° 26C-49O= 1.3652 Å° 31C-55O= 1.3627 Å°
	-Angles de liaison: 21N-23C-25C= 121.8036 ° 28C-46C-49OC= 121.2923 ° 29C-31C-55O=122.6391°
	-Angles de torsion: 27C-29C-31C-55O= -179.924° 16C-22N-24C-34C= 177.070° 36C-34C-35C-51O= -179.953° 2C-21N-23C-25C= 177.084°
	-Energie totale (u a) : -1491.85 u.a

Structure de L2	Paramètres géométriques
	-Les longueurs des liaisons: 9C-10C=1.4006 Å 21N-23C= 1.3022 Å 26C-49O= 1.3677 Å 31C-54N= 1.3145 Å 54N-55C= 1.4511 Å -Angles de liaison: 21N-23C-25C= 121.3156 ° 28C-26C-49O= 122.742 ° 31C-54N-55C=119.5379 ° 54N-55C-56C=110.3825 ° -Angles de torsion: 2C-21N-23C-25C=177.516° 23C-25C-26C-49O= -179.9217° 31C-54N-55C-56C=178.8457° 16C-22N-24C-34C=177.0984° 36C-34C-35C-51O= -179.9484° 61C-53N-40C-38C=179.8255° -Energie totale (u a) : -633.41 u.a

De la structure géométrique optimisée (tableau III.19), on constate que nos deux molécules sont pratiquement planes. Par conséquent, il est nécessaire d'analyser l'angle de torsion dans la chaîne non linéaire des atomes dans la partie pivotante. À partir de ces résultats, on peut conclure que dans le cas de L1 et L2, les plans formés par les atomes de carbone (C), d'azote (N) et d'oxygène (O), indépendamment des signes, ont des angles de torsion qui sont proches de 0-180°. Par conséquent, L1 et L2 sont adsorbés dans une orientation plus ou moins inclinée sur les surfaces métalliques. Il ressort clairement du tableau III.19 que toutes les liaisons C-C, C-N, C-O se situent dans la plage de 1.4006-1.534 Å, 1.2847-1.4511 Å, 1.3627 Å, qui sont plus courtes que les longueurs de liaison simples. La tendance de la liaison moyenne dans la longueur de liaison indique un effet de conjugaison dans le cycle du benzène. On constate aussi que tous les angles de liaison se situent dans la gamme des 110.38-122.742°. Ces angles sont plus proches de 120°, ce qui signifie que les atomes dans les composés étudiés sont hybridés par sp^2 [116]. On peut conclure que les structures moléculaires optimisées de ces inhibiteurs possèdent une configuration géométrique plane idéale.

III.2.2.2. Les descripteurs de la DFT conceptuelle

De nombreux descripteurs de réactivités ont pu être proposés et des significations physiques ont émergé, ces derniers peuvent être classés en trois catégories distinctes. Les dérivées par rapport à N qui sont des grandeurs globales. Les dérivées qui ne dépendent que d'une coordonnée spatiale, sont dites « locales », tandis que les dérivées de deux variables spatiales sont nommées « non-locales ». L'ensemble de ces dérivées est indiqué sur le schéma suivant:

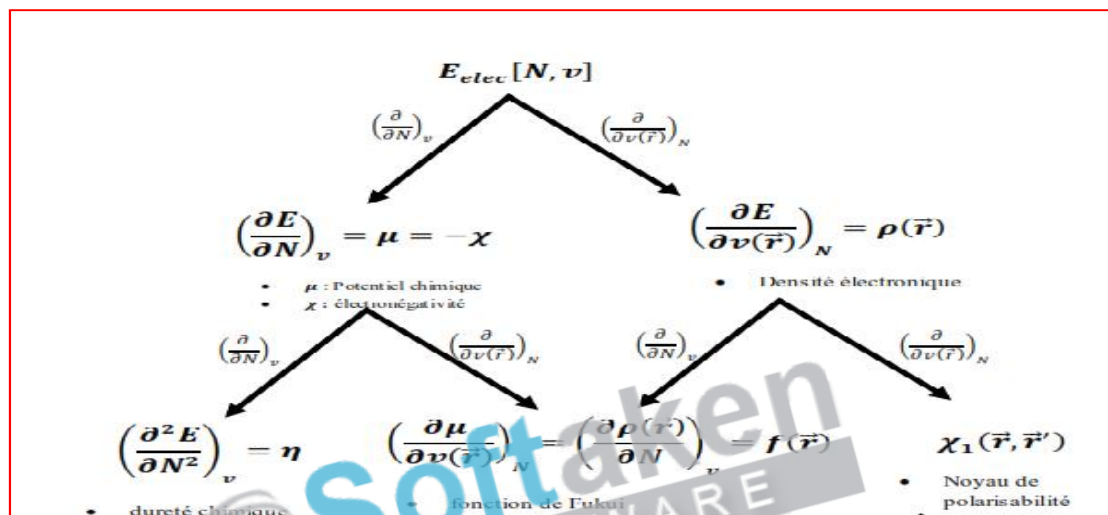


Schéma III.2 : Dérivées de l'énergie au 2nd ordre.

Le schéma ci-dessus nous présente les différentes dérivées de l'énergie et leurs classement selon le degré de la localité auxquels ils correspondent.

III.2.2.2.1. Descripteurs globales

Il a été assez réussi à fournir une base théorique pour des concepts chimiques qualitatifs populaires tels que: l'électronégativité (χ), la dureté (η), la mollesse globale (s), et locales telles que la fonction de Fukui, $f(r)$ et la mollesse locale, $s(r)$. Le rapport de base de la théorie fonctionnelle de la densité de la réactivité chimique est précisément celui établi par R.G. Parr, Donnelly, Levy et Palke [117], qui relie le potentiel chimique de la DFT à la première dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, Donc avec le négatif de l'électronégativité χ .

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (13)$$

Où μ est le potentiel chimique électronique, E est l'énergie totale, N est le nombre d'électrons, et $v(r)$ est le potentiel externe du système. La dureté (η) a été définie dans la DFT comme deuxième dérivée de l'énergie totale par rapport à N à $v(r)$ propriété qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité de la molécule [118].

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (14)$$

Dans cette formule, N est le nombre d'électrons, $v(r)$ est le potentiel externe dû aux noyaux et μ est les potentiels chimiques électroniques. Dans cette formule, N est le nombre d'électrons, $v(r)$ est le potentiel externe dû aux noyaux et μ est les potentiels chimiques électroniques. Selon le théorème de Koopman [119], les énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} de la molécule inhibitrice sont liées au potentiel d'ionisation (I) et à l'affinité électronique (A), respectivement selon les équations (15) et (16).

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (15)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (16)$$

Ces grandeurs sont liées à l'électronégativité (χ) et à la dureté globale (η) de la molécule en utilisant les relations suivantes [120].

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (17)$$

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (18)$$

La mollesse globale (S) d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté globale [121] est traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule.

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (19)$$

Dans la théorie de la réactivité chimique, les paramètres comme l'électronégativité, la dureté et la mollesse sont révélés être des quantités très utiles. L'électronégativité des molécules inhibitrices est inférieure à celle du fer. Par conséquent, l'électron se déplace des molécules

avec une électronégativité inférieure (composé inhibiteur) vers celle d'une valeur supérieure (surface métallique) jusqu'à ce que l'équilibre du potentiel chimique soit atteint.

L'indice global d'électrophilicité (ω), introduit par Parr [122], calculé en utilisant l'électronégativité et la dureté chimique est définie comme suit:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (20)$$

Ceci a été proposé comme une mesure de la puissance électrophile d'une molécule. Plus la valeur de ω est élevée, plus la capacité de la molécule d'accepter des électrons est élevée. Un bon nucléophile, plus réactif, se caractérise par une valeur inférieure de ω ; et un bon électrophile est caractérisé par une valeur élevée de ω . Ce nouvel indice de réactivité mesure la stabilisation de l'énergie lorsque le système acquiert une charge électronique additionnelle ΔN de l'environnement. Selon la théorie de Pearson [120], on peut calculer la fraction des électrons transférés (ΔN) de la molécule inhibitrice à l'atome métallique. Pour une réaction de deux systèmes avec des électronégativités différentes (comme une surface métallique et une molécule inhibitrice), le mécanisme suivant aura lieu: le flux électronique se produira à partir de la molécule avec l'électronégativité inférieure vers une valeur plus élevée, jusqu'à ce que les potentiels chimiques sont les mêmes. Pour le calcul, la formule suivante a été utilisée.

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (21)$$

Où χ_F et χ_{ii} désignent l'électronégativité absolue du fer et de la molécule inhibitrice, respectivement; η_F et η_{ii} désignent respectivement la dureté globale du fer et celle de la molécule inhibitrice. Les valeurs de χ et η ont été calculées en utilisant les valeurs de I et A , obtenu à partir de calculs chimiques quantiques. En utilisant la valeur théorique $\chi_F = 7 \text{ eV / mol}$ et $\eta_F = 0 \text{ eV/mol}$ [123].

Les paramètres structuraux, tels que l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (E_H), l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante (E_{L1}), le gap énergétique ($\Delta E = E_{L1} - E_H$), la répartition des charges, l'électronégativité (χ), la fraction des électrons transférés des inhibiteurs au fer (ΔN), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η) et l'énergie totale (E_{total}) ont été calculés pour chacun des inhibiteurs et sont regroupés dans le tableau III.20.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Tableau III.20: Indices globaux de la réactivité chimique pour les molécules L1 et L2 calculées à l'aide de B3LYP / 6-31G (d, p).

Molécule	E_H (eV)	E_{L1} (eV)	ΔE_g (eV)	μ (D)	E_T (a. u.)	A (eV)	I (eV)	χ (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	ω	ΔN	η_p (%)
L1	-4.84	-0.84	4.00	1.5512	-1491.85	0.84	4.84	2.84	2.00	0.500	2.016	1.04	95.33
L2	-5.30	-1.25	4.04	1.2994	-1766.62	1.25	5.30	3.27	2.02	0.495	2.646	0.92	94.18

(η_p %) : mesurée par la méthode de polarisation électrochimique. $1D = 3.33564 \times 10^{-3}$ C m.

1u.a = 627.52 Kcal/mol = 27.21 eV.

III.2.2.2.1.a. Evaluation théorique

L'énergie orbitale moléculaire la plus élevée (E_H), et la plus faible énergie orbitale moléculaire inoccupée (E_{L1}) sont des paramètres chimiques quantiques très populaires. Ces orbitales, également appelées orbitales frontières, déterminent la manière dont la molécule interagit avec les autres espèces. La HOMO est l'orbital qui pourrait agir en tant que donneur d'électrons, puisqu'il s'agit de l'orbite la plus externe (la plus haute énergie) contenant des électrons. La LUMO est l'orbitale qui pourrait agir comme l'accepteur d'électrons, puisqu'il s'agit de l'orbite la plus interne (l'énergie la plus basse) qui a de la place pour accepter des électrons. Selon la théorie orbitale moléculaire frontière, la formation d'un état de transition est due à une interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) des réactifs [124]. Par conséquent, les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle important dans la définition de la réactivité des composés organiques. L'énergie de la HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation et qui caractérise la sensibilité de la molécule à l'attaque par des électrophiles. D'autre part, l'énergie de la LUMO est directement liée à l'affinité électronique et caractérise la sensibilité de la molécule à l'attaque par des nucléophiles. Selon Emregül [125], lorsque la longueur de la chaîne aminée contenant de l'azote augmente, l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente aussi de façon significative. Le calcul de la chimie quantique dans cette étude a révélé que le niveau d'énergie HOMO s'est amélioré de manière significative tandis que l'écart d'énergie a chuté brusquement. D'après le tableau III.20, on peut voir clairement que la valeur la plus élevée de la HOMO (- 4,84 eV) de L1 indique une meilleure efficacité d'inhibition. Ceci concorde avec les efficacités d'inhibition déterminées expérimentalement. Un autre paramètre chimique quantique qui s'est révélé avoir une excellente corrélation avec l'efficacité d'inhibition

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

expérimentale $\eta(\%)_{\text{exp}}$ est l'écart LUMO-HOMO, qu'est un indice de stabilité important [126]. Quand l'écart énergétique est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile, ce qui rend la molécule dure et moins réactive. D'autre part, le gap énergétique LUMO-HOMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle, plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée [127], ceci est gouverné par le principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) [128,129]. Les résultats indiqués dans le tableau III.20 montrent que l'inhibiteur L1 présente l'intervalle d'énergie le plus faible, ce qui signifie que c'est la molécule qui possède la plus grande réactivité chimique, et qui pourrait avoir une meilleure performance en tant qu'inhibiteur de corrosion. Le concept de «dureté d'activation» a également été défini sur la base de l'écart énergétique ΔE . La définition qualitative de la dureté est étroitement liée à la polarisabilité, car une diminution de l'intervalle d'énergie conduit habituellement à une polarisation plus facile de la molécule [120]. Par conséquent, l'efficacité d'inhibition des composés étudiés devrait augmenter avec une valeur décroissante de ΔE . Cette affirmation est étayée par les résultats expérimentaux. Les figures III.37-39 montrent les variations de $\eta(\%)_{\text{exp}}$ des composés synthétisés L1 et L2 avec certains paramètres chimiques quantiques. A partir de ces figures, on peut voir qu'il existe une forte corrélation entre le pourcentage de l'efficacité inhibitrice et les énergies orbitales moléculaires frontières, c'est-à-dire (E_{H}), (E_{L}) et le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\text{L}} - E_{\text{H}}$).

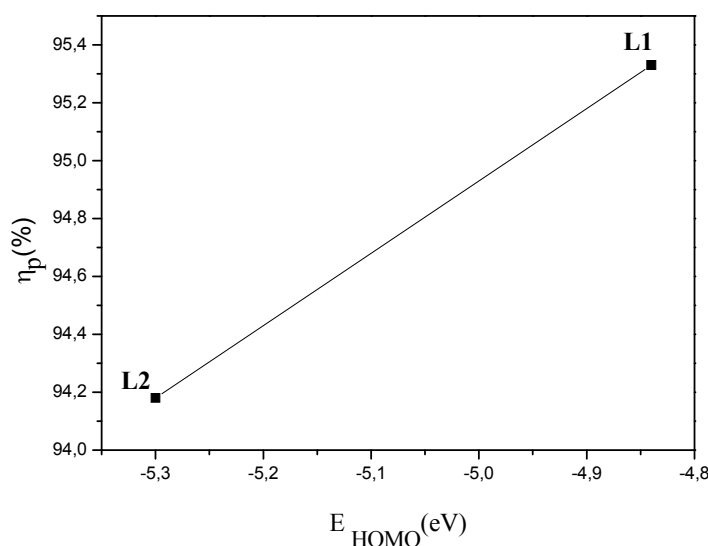


Figure III.37: Corrélation de l'énergie HOMO avec le pourcentage de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs L1 et L2.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

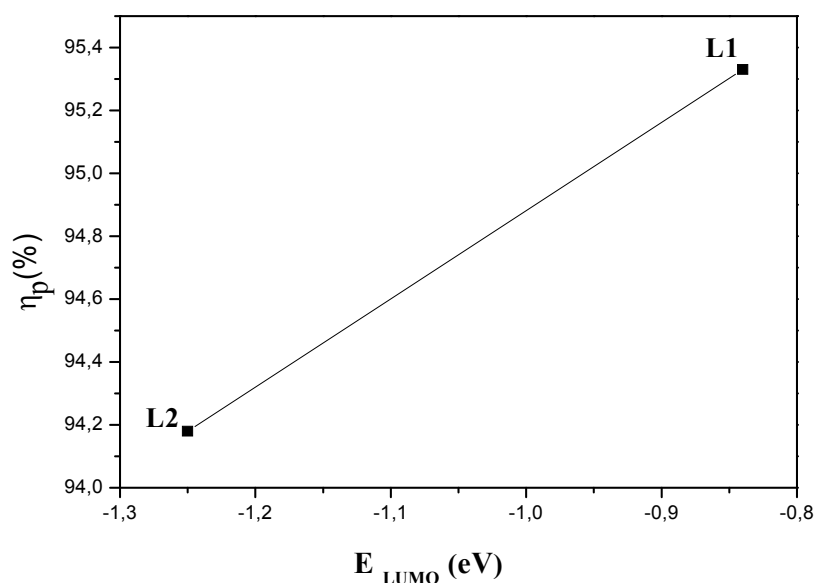


Figure III.38 : Corrélation de l'énergie LUMO avec le pourcentage de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs L1 et L2.

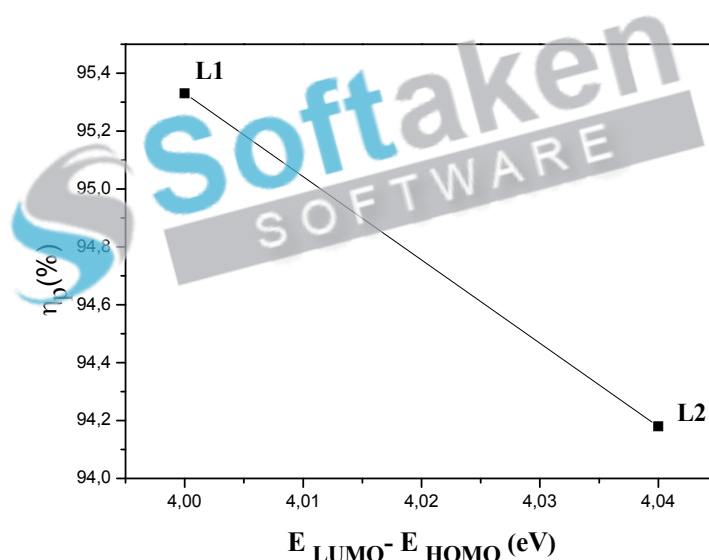


Figure III.39: Corrélation de l'écart d'énergie (LUMO-HOMO) avec le pourcentage de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs L1 et L2.

La relation entre l'efficacité inhibitrice de la corrosion et les niveaux d'énergie HOMO pour L1 et L2 est tracée sur la figure III.37. On peut constater que l'efficacité d'inhibition a augmenté avec le niveau (E_H) en hausse (croissant). D'après la figure III.38, l'efficacité d'inhibition est tracée par rapport à l'énergie LUMO, montrant que l'efficacité d'inhibition a augmentée avec l'augmentation du niveau (E_{L1}). Dans notre cas, l'ordre de l'énergie LUMO n'est pas en corrélation avec les résultats expérimentaux. Une enquête documentaire

révèle que plusieurs irrégularités sont apparues en cas de corrélation entre (E_{L1}) avec l'efficacité inhibitrice. On peut constater d'après la figure III.39, que l'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de l'espace d'énergie ($E_{L1} - E_H$). L'énergie totale (E_t), calculée par les méthodes chimiques quantiques est également un paramètre bénéfique. Hohenberg et Kohn [130] ont prouvé que l'énergie totale d'un système incluant celui des nombreux effets corporels des électrons (échange et corrélation) en présence d'un potentiel extérieur statique (par exemple les noyaux atomiques) est une fonction unique de la densité. La valeur minimale de la fonction énergétique totale est l'énergie de l'état fondamental du système. La quantité la plus utilisée pour décrire la polarité d'une molécule est le moment dipolaire (μ) [131]. Le moment dipolaire (μ) est un autre paramètre électronique important qui résulte de la distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule. Il est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant les forces de type dipôle-dipôle du type de Van der Waals, etc., car plus le moment dipolaire est grand, comme le montre le tableau III.20, plus l'attraction intermoléculaire sera forte [132]. Une comparaison des résultats obtenus à partir de calculs chimiques quantiques avec des rendements d'inhibition expérimentaux révèle que le (%) de l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs augmente avec l'augmentation du moment dipolaire. On a obtenu d'excellentes corrélations entre les rendements d'inhibition expérimentaux et les valeurs calculées de (μ) pour tous les composés étudiés. La valeur du moment dipolaire calculée est $\mu = 1.551$ Debye (5.173×10^{-30} Cm) pour L1 et $\mu = 1.299$ Debye (4.332×10^{-30} Cm) pour L2. Bien que la littérature ne soit pas cohérente avec l'utilisation de « μ » comme indicateur de la direction d'une réaction d'inhibition de la corrosion, il est généralement admis que l'adsorption de composés polaires possédant des moments dipolaires élevés sur la surface métallique peut conduire à une meilleure efficacité d'inhibition [133]. En conséquence, l'adsorption de ces molécules testées peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre elles et les molécules d'eau à la surface de l'électrode. L'énergie d'ionisation est un descripteur fondamental de la réactivité chimique des atomes et des molécules. L'énergie d'ionisation élevée indique une grande stabilité et une faible énergie d'ionisation indique une forte réactivité des atomes et des molécules [134]. La faible énergie d'ionisation (4.84 eV) de L1 indique une efficacité inhibitrice élevée. La dureté et la mollesse absolues sont des propriétés importantes pour mesurer la stabilité moléculaire et la réactivité. Il est évident que la dureté chimique signifie fondamentalement la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons des atomes, des ions ou des molécules sous une petite perturbation de la réaction chimique.

Une molécule dure a un grand écart énergétique et une molécule qui n'est pas dure présente un faible fossé énergétique. Normalement, l'inhibiteur avec la moindre valeur de dureté (d'où la plus grande valeur de la mollesse globale) devrait avoir la plus grande efficacité d'inhibition [135]. Dans notre étude actuelle, c'est L1 qui a la faible valeur de dureté (2.00 eV). Pour le transfert d'électrons le plus simple, l'adsorption pourrait se produire à la partie de la molécule où la mollesse (S), qui est une propriété locale, a la valeur la plus élevée [136]. La base de Schiff L1 avec la valeur de mollesse de (0.500 eV⁻¹) a la plus haute efficacité inhibitrice par rapport à L2. L'électronégativité absolue est la propriété chimique qui décrit la capacité d'une molécule à attirer les électrons vers soi-même dans une liaison covalente. Selon le principe d'équilibrage de l'électronégativité de Sanderson [137], la molécule L2 avec une électronégativité élevée (3.27 eV), atteint rapidement la péréquation (répartition des charges) et, par conséquent, une faible réactivité est attendue qui, à son tour, indique une faible efficacité inhibitrice. L'indice d'électrophilie, ω , montre la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons. C'est une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une quantité supplémentaire de charge d'électrons provenant de l'environnement [138]. Dans notre présente étude, L1 est le nucléophile le plus fort alors que L2 est l'électrophile le plus puissant. Des études plus poussées sur la formation de centres chélatants dans un inhibiteur nécessitent l'information de la répartition spatiale de la densité électronique des molécules composées [139]. La structure des molécules peut affecter l'adsorption en influençant la densité électronique au niveau du groupe fonctionnel. Généralement, les électrophiles attaquent les molécules à des sites chargés négativement. La densité orbitale moléculaire (HOMO) la plus élevée et la densité orbitale moléculaire vacante (LUMO) la plus faible, ainsi que les distributions de densité orbitale de la molécule frontière HOMO et LUMO des deux composés synthétisés L1 et L2 obtenues avec la méthode DFT au niveau de la théorie B3LYP / 6-31G (d, p), ont été présentées respectivement sur les figures III.40-III.42.

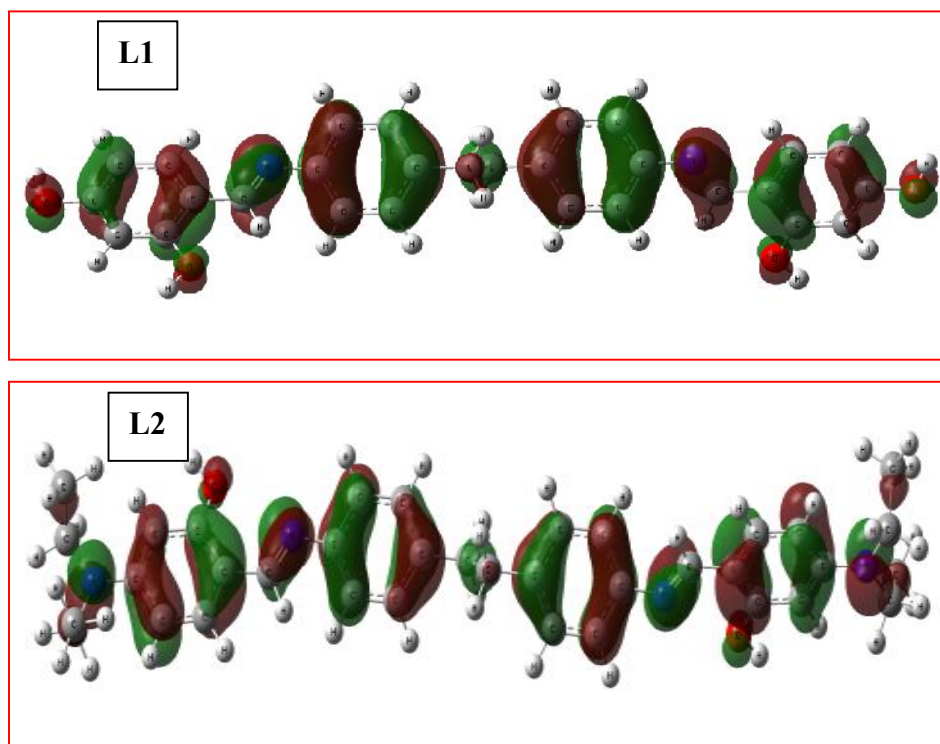


Figure III. 40: La densité orbitale moléculaire (HOMO) la plus élevée des composés L1 et L2 en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d, p).

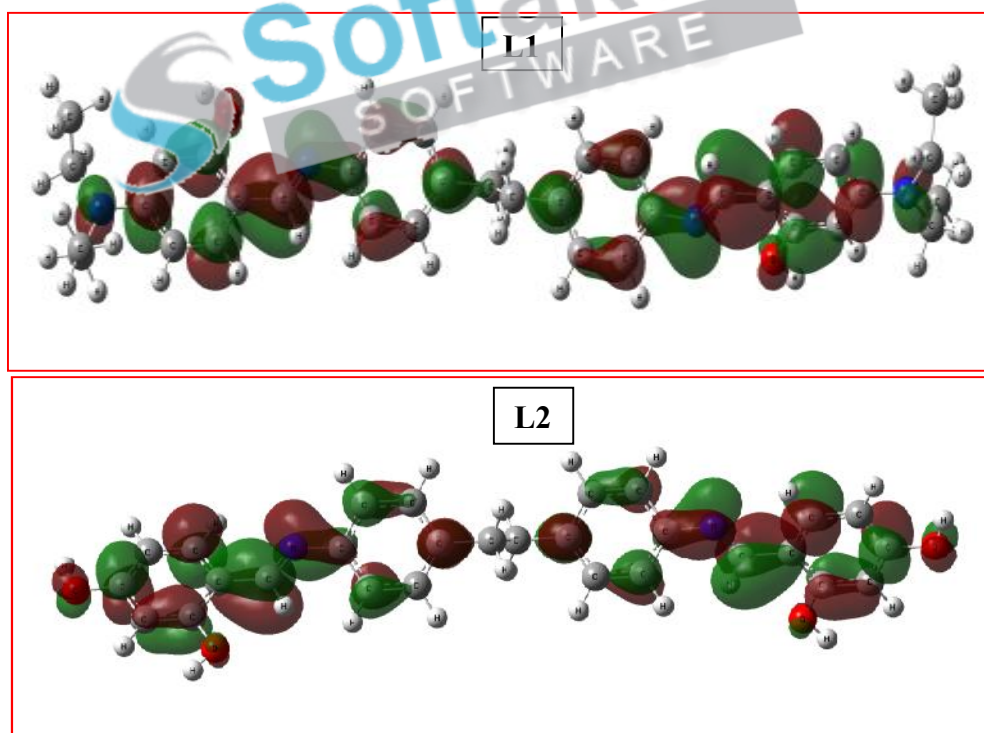


Figure III.41: La plus faible densité orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) des composés L1 et L2 en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d, p).

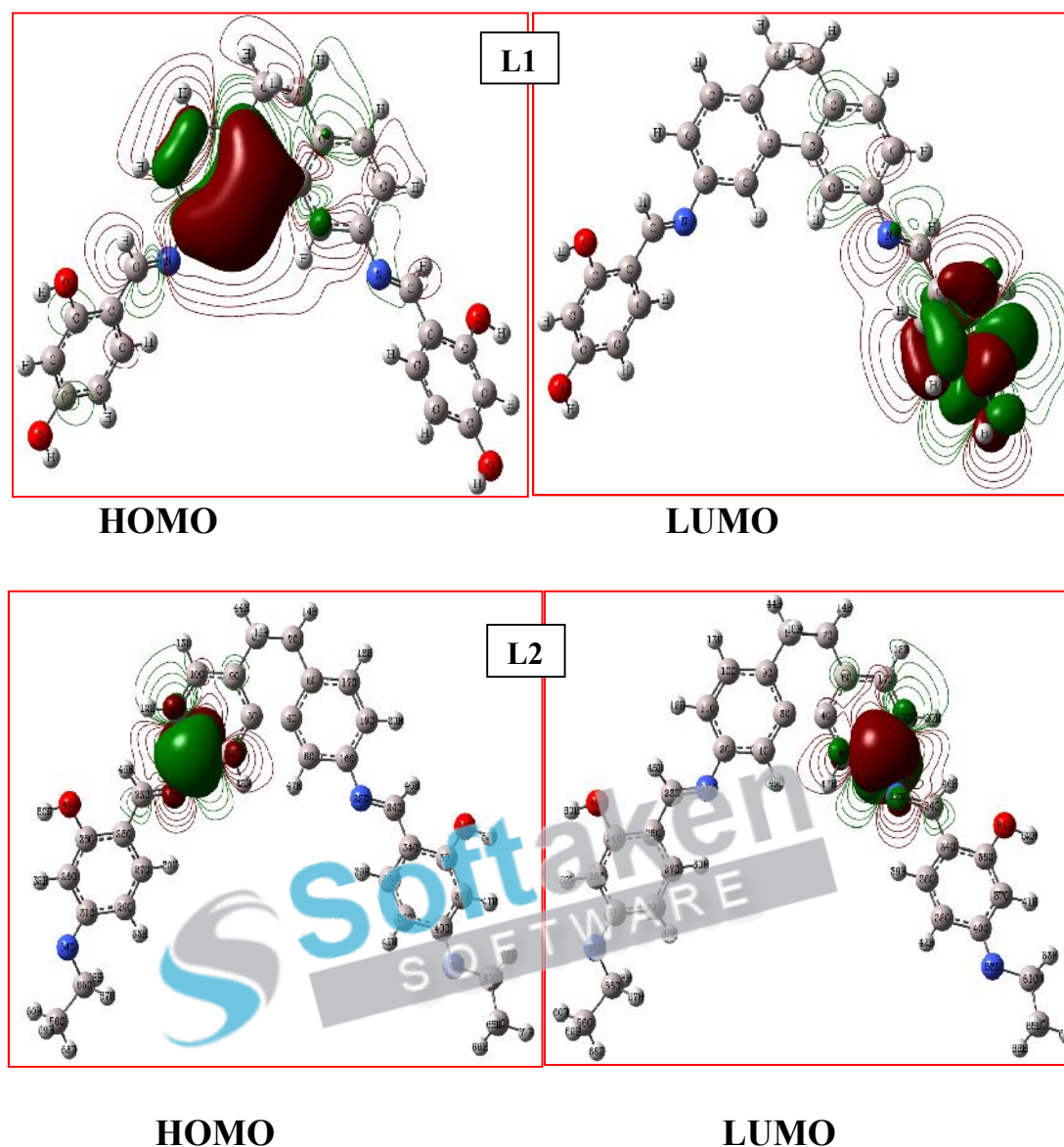


Figure III.42: Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des composés L1 et L2 en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d,p).

Comme le montre les figures III.40, III.41 et III.42, la zone de la chaîne carbonée des composés étudiés, contenant de l'azote aminé, du carbonyle, de l'hydroxyle et du méthyle, est chargée d'une grande densité d'électrons et peut former des centres actifs d'adsorption.

III.2.2.2.1.b. Corrélation entre le niveau d'énergie (OMF) et l'efficacité d'inhibition

La théorie de l'orbite moléculaire frontalière est utile pour prédire les centres d'adsorption des molécules inhibitrices responsables de l'interaction avec les atomes métalliques de surface [140]. Les termes impliquant cette théorie pourraient apporter une

contribution dominatrice en raison de la dépendance inverse de l'énergie de stabilisation sur la différence d'énergie orbitale. En outre, l'écart entre les niveaux d'énergie LUMO et HOMO des molécules était un autre facteur important qui devrait être pris en considération. On sait que d'excellents inhibiteurs de corrosion sont habituellement les composés organiques qui non seulement offrent des électrons à l'orbite inoccupée du métal, mais aussi acceptent des électrons libres du métal [127]. Selon Gece et Bilgic, [141], lorsque la position des atomes de N change, l'efficacité inhibitrice de la corrosion change aussi. La corrélation linéaire entre le niveau d'énergie (OMF) et l'efficacité inhibitrice de la corrosion des composés L1 et L2 (Figures III.37, III.38 et III.39) a prouvé que plus l'énergie HOMO de l'inhibiteur était élevée, plus la tendance à offrir des électrons à l'orbite inoccupée du métal et plus l'efficacité inhibitrice de la corrosion est élevée pour le fer dans des solutions d'acide HCl; En outre, plus l'énergie LUMO est basse, plus l'acceptation des électrons par la surface métallique est facile, car l'espace d'énergie LUMO-HOMO a diminué et l'efficacité de l'inhibiteur s'est améliorée. ΔN , la fraction d'électrons transférée de l'inhibiteur à la molécule de fer a été calculée, et le graphe du $\eta_p(\%)$ par rapport à ΔN (Figure III.43) montre clairement que l'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de ΔN .

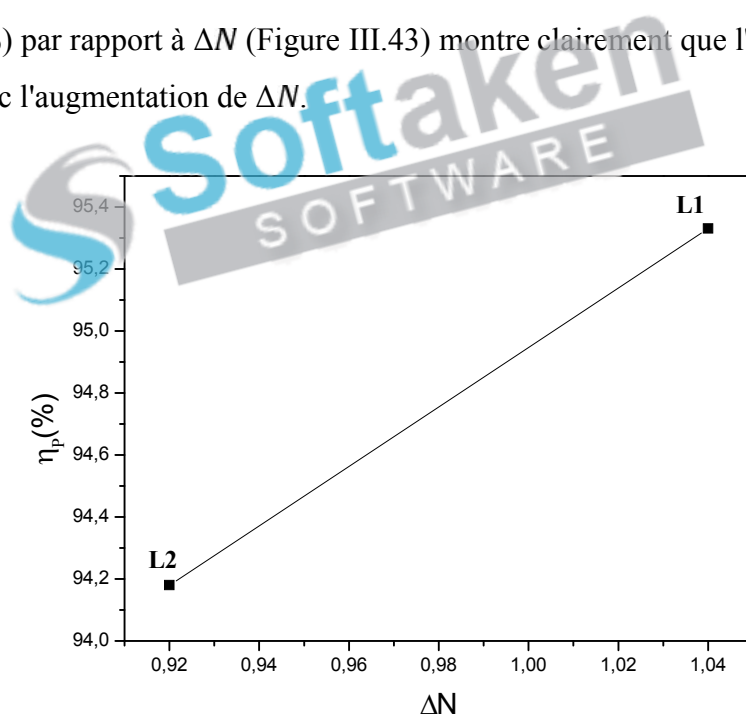


Figure III.43: Corrélation de ΔN avec le pourcentage de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs L1 et L2.

Les valeurs de ΔN montrent que l'efficacité inhibitrice résultante du don d'électrons est conforme à l'étude de Lukovits [142]. Si $\Delta N < 3.6$, l'efficacité augmente en augmentant la capacité de ces inhibiteurs à faire un don d'électrons à la surface métallique dans l'ordre suivant: L1 > L2. Dans cette étude, L1 et L2 étaient les donneurs d'électrons, et la surface du

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

fer était l'accepteur. Les résultats indiquent que les valeurs de ΔN sont fortement liées à l'efficacité inhibitrice expérimentale.

Ainsi, la plus grande fraction d'électrons transférés est associée au meilleur inhibiteur (L1), tandis que la moindre fraction est associée à l'inhibiteur (L2).

L'utilisation de l'analyse de la population de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption des inhibiteurs a été largement rapportée et elle est principalement utilisée pour le calcul de la répartition de la charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [143]. Il existe un consensus général décrit par plusieurs auteurs, selon lesquels l'hétéroatome chargé négativement est plus susceptible d'être adsorbé sur la surface métallique par la réaction du type donneur-accepteur. Les populations de charge de Mulliken des deux composés étudiés ont été calculées et présentées dans le tableau III.21.

Tableau III.21: Les charges de Mulliken des différents atomes présents dans L1 et L2.

Charges de Mulliken			
L1		L2	
1 C -0.096531	31 C 0.049480	1 C -0.095375	41 C 0.279092
2 C -0.136871	32 C 0.291018	2 C -0.130510	42 C -0.162957
3 C 0.126810	33 C -0.117921	3 C 0.126798	43 C -0.185517
4 C -0.130784	34 C -0.157352	4 C -0.138864	44 C -0.138414
5 C -0.093534	35 C -0.137991	5 C -0.098630	45 H 0.085128
6 C 0.246292	36 H 0.120092	6 C 0.240116	46 C 0.357553
7 H 0.083868	37 C 0.332024	7 H 0.086197	47 H 0.062927
8 H 0.075109	38 H 0.087534	8 H 0.072016	48 H 0.078122
9 H 0.075839	39 H 0.077969	9 H 0.072340	49 N -0.508148
10 H 0.086238	40 C 0.049480	10 H 0.078124	50 N -0.508333
11 C -0.238289	41 C 0.291018	11 C -0.236865	51 N -0.472514
12 C -0.238289	42 C -0.117921	12 C -0.237359	52 N -0.472735
13 H 0.102003	43 C -0.157352	13 H 0.101215	53 C -0.055195
14 H 0.102598	44 C -0.137991	14 H 0.100128	54 C -0.315358
15 H 0.102003	45 H 0.120092	15 H 0.099867	55 H 0.100812
16 H 0.102598	46 C 0.332024	16 H 0.099354	56 H 0.116028
17 C 0.126810	47 H 0.087534	17 C 0.125707	57 H 0.105164
18 C -0.130784	48 H 0.077969	18 C -0.131289	58 H 0.110362
19 C -0.136871	49 N -0.500332	19 C -0.137057	59 H 0.124079
20 C -0.093534	50 N -0.500332	20 C -0.094588	60 C -0.053819
21 H 0.075839	51 O -0.554648	21 H 0.072167	61 C -0.316252

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

22 C -0.096531	52 H 0.322264	22 C -0.098463	62 H 0.112244
23 H 0.075109	53 O -0.554648	23 H 0.071824	63 H 0.102276
24 C 0.246292	54 H 0.322264	24 C 0.240235	64 H 0.104878
25 H 0.086238	55 O -0.561760	25 H 0.086190	65 H 0.121710
26 H 0.083868	56 H 0.322411	26 H 0.077760	66 H 0.112784
27 C 0.123433	57 O -0.561760	27 C 0.095743	67 C -0.055320
28 H 0.101031	58 H 0.322411	28 H 0.065633	68 C -0.315554
29 C 0.123433		29 C 0.095876	69 H 0.116013
30 H 0.101031		30 H 0.065507	70 H 0.100917
		31 C 0.109255	71 H 0.105237
		32 C -0.162949	72 H 0.124288
		33 C 0.279241	73 H 0.110244
		34 C -0.138241	74 C -0.053567
		35 H 0.085008	75 C -0.316248
		36 C -0.185700	76 H 0.102153
		37 C 0.357264	77 H 0.111936
		38 H 0.078067	78 H 0.104685
		39 H 0.063111	79 H 0.112903
		40 C 0.109269	80 H 0.122051
			81 O -0.522538
			82 H 0.311601
			83 O -0.522440
			84 H 0.311598

L'atome peut facilement faire don de son électron à l'orbite vide du métal si les charges de Mulliken du centre adsorbé deviennent plus négatives [144]. Les régions de densité électronique la plus élevée sont généralement les sites auxquels les électrophiles peuvent attaquer [145]. On pourrait facilement observer que l'azote, l'oxygène et certains atomes de carbone ont des densités de charge élevées; (-0.238 e, -0.500 e, -0.561 e) pour C12, N49 et O57 en L1 et (-0.316 e, -0.508 e, -0.522 e) pour C75, N50 et O81 en L2. L'adsorption de ces molécules sur l'acier doux aurait lieu à travers les cycles aromatiques, le carbonyle et les groupes fonctionnels comme l'imine. Par conséquent, N, O et certains atomes de C sont les centres actifs, qui ont la plus grande capacité à adhérer à la surface métallique. À l'inverse, certains atomes de carbone portent des charges positives, qui sont souvent des sites où les nucléophiles peuvent s'attacher. Par conséquent, L1 et L2 peuvent également accepter des électrons du Fe à travers ces atomes. Il a été rapporté que d'excellents inhibiteurs de corrosion

peuvent non seulement offrir des électrons aux orbitales inoccupées du métal, mais aussi accepter des électrons libres du métal [146].

III.2.2.2.1.c. Corrélation entre la densité électronique et l'efficacité de l'inhibition

Le niveau d'énergie orbitaire frontalier indique une tendance à la liaison avec la surface métallique. Une étude plus approfondie sur la formation de centres de chélation dans un inhibiteur nécessite l'information de la répartition spatiale de la densité électronique des molécules composées [140]. La structure des molécules peut affecter l'adsorption en influençant la densité électronique dans le groupe fonctionnel. Généralement, les électrophiles attaquent les molécules dans des sites chargés négativement. La HOMO dans les molécules (L1) et (L2) (Figure III.42) a été principalement distribuée presque sur l'ensemble de la molécule, sur les zones contenant de l'azote, de l'oxygène et des cycles aromatiques. Ainsi, les zones contenant des atomes de N et O sont probablement les principaux sites de liaison, et l'efficacité d'inhibition a été améliorée par l'augmentation de l'énergie HOMO et de la densité électronique. Les atomes de N et O ont des paires d'électrons solitaires qui sont importants pour lier les orbitales 3d non remplies de l'atome de fer et de déterminer la surface. La configuration électronique du fer est l'adsorption $[Ar] 4s^2 3d^6$; des molécules sur la surface métallique. La base de Schiff (L1) a eu la plus grande efficacité d'inhibition par rapport à (L2), résultant du changement de géométrie qui a entraîné une augmentation de l'énergie HOMO et une répartition de la densité électronique dans la molécule. Sur la base de la discussion ci-dessus, on peut conclure que les molécules étudiées ont de nombreux centres actifs de charges négatives. Les zones contenant des atomes de N, O et certains atomes de C sont les sites les plus susceptibles pour former une liaison de coordination à la surface métallique en faisant un don d'électrons au fer métallique (sites préférés pour l'attaque électrophile). En outre, la densité LUMO est située surtout autour des liaisons conjuguées dans les deux inhibiteurs, ce qui indique que les sites actifs préférés pour accepter des électrons sont principalement situés dans ces régions. Ce sont les sites les plus susceptibles pour former une bonde de liaison en retour. Selon ces résultats, nous pourrions calculer les paramètres chimiques quantiques avant l'expérience pour prévoir l'efficacité de l'inhibiteur. Cela peut aider à améliorer la précision et à gagner du temps.

III.2.2.2.1.d. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Afin d'illustrer davantage quelle partie de l'inhibiteur joue un rôle important, nous avons choisi d'utiliser le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) comme indicateur des sites réactifs responsables des attaques électrophiles et nucléophiles [147, 148]. La surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec un potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés et la carte de contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken de nos inhibiteurs sont présentées respectivement sur les figures III.44 et III.45. Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) est lié à la densité électronique et affiche également la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions potentielles électrostatiques positives, négatives et neutres en termes de classement des couleurs, et il est très utile dans la recherche de la structure moléculaire avec sa relation de propriété physicochimique [149]. Différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par différentes couleurs. Dans la plupart des PEM, la région négative maximale qui est le site préféré pour l'attaque électrophile est indiquée en rouge, tandis que la région positive maximale induite par la couleur bleue est le site préféré pour l'attaque nucléophile. L'Augmentation potentielle est de l'ordre: rouge < orange < jaune < vert < bleu [150]. Comme on peut le voir à partir du PEM des inhibiteurs du titre, les régions ayant le potentiel le plus négatif (région codée rouge) sont situées sur le groupe $-N = CH-$, ce qui indique que c'est le centre majeur pour l'approvisionnement en électrons (la zone préférée pour l'attaque électrophile). Mais il y a également une partie de la distribution de charge négative concentrée sur les doubles liaisons conjuguées et au centre du cycle benzénique, ce qui signifie que lorsque les molécules inhibitrices s'adsorbent sur une surface métallique, le benzène a également un rôle synergique. En outre, les régions positives (régions codées bleues) sont concentrées sur les atomes d'hydrogène. Il convient de noter, qu'il existe une π -délocalisation et une seule paire d'électrons sur les atomes d'azote et d'oxygène. Cela donne une puissance de chélation pour les molécules inhibitrices vers la surface d'acier doux en transférant des électrons entre eux. Ce résultat signifie que les hétéroatomes sont les sites actifs dans les inhibiteurs étudiés. En outre, l'acier au carbone agit comme un centre électrophile et il est capable d'attirer les sites chargés négativement des molécules inhibitrices [151].

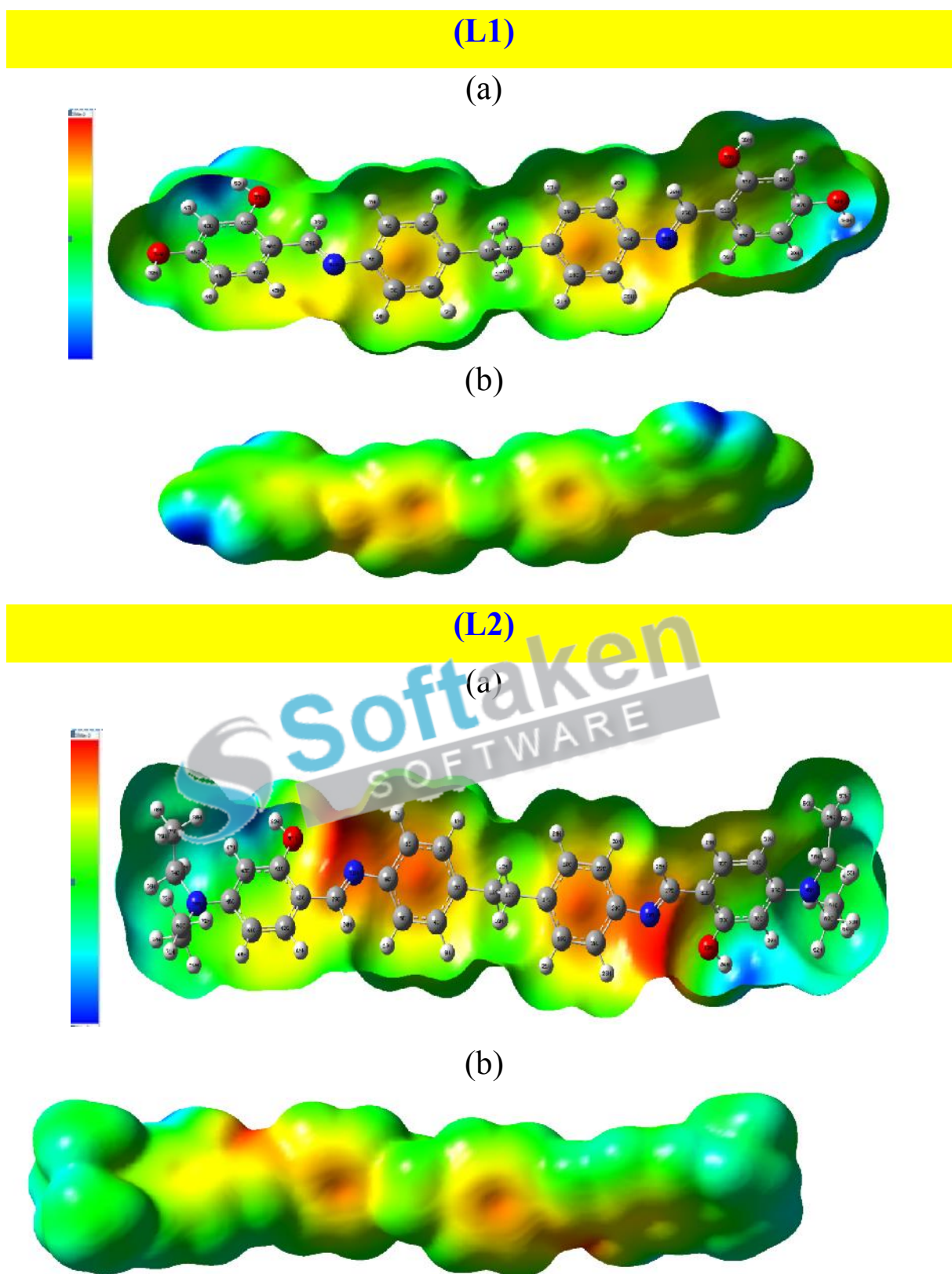
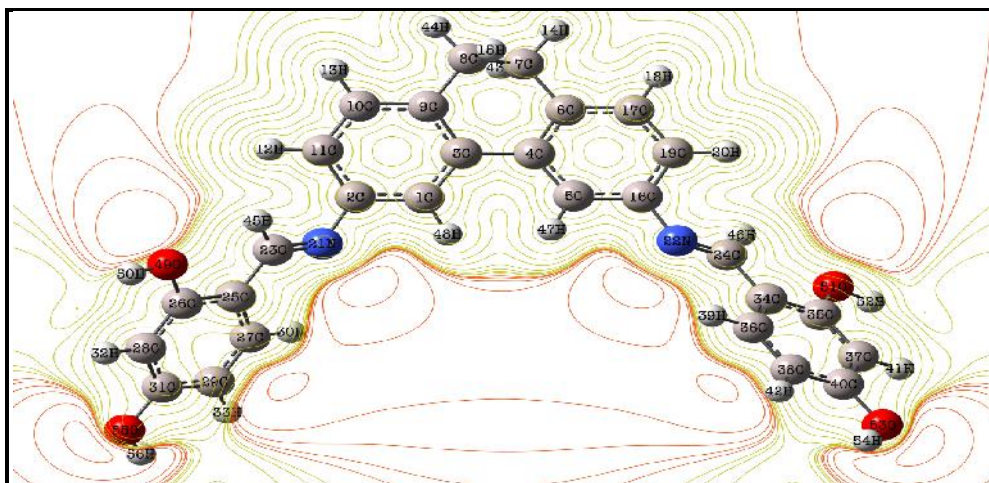


Figure III.44. La surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec le potentiel électrostatique, optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) des inhibiteurs L1 et L2. A partir de deux vues différentes; (a) vue de face et (b) vue arrière.

(L1)



(L2)



Figure III.45. La carte de contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken des inhibiteurs L1 et L2, optimisée à laide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

III.2.2. 2.2. Descripteurs locales

Dans cette étude, la réactivité locale a été étudiée en utilisant les fonctions de Fukui et les molles locales déduites par DFT [152, 153].

a) Indices de Fukui

La théorie de la densité d'électrons dans la réactivité chimique introduite par Fukui [166] a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Morell [154] a

proposé un nouveau descripteur qui attribue en même temps les caractères électrophiles et nucléophiles sur chaque site atomique d'une molécule. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie de la réactivité chimique d'électrons frontières peut être rationalisée par la DFT [155]. L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui $f(r)$ [114] et la mollesse globale $S(r)$ [156] sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques.

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [114] :

$$f(r) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (22)$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [157]:

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (23) \quad \text{Pour une attaque électrophile.}$$

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (24) \quad \text{Pour une attaque nucléophile.}$$

$$f_k^\circ = \frac{q_k(N+1) - q_k(N-1)}{2} \quad (25) \quad \text{Pour une attaque radicalaire.}$$

$q_k(N)$: Populaire électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: Populaire électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: Populaire électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Les sites actifs de la molécule, qui possèdent les plus grandes fonctions de Fukui condensés, favorisent la réactivité la plus élevée [158]. Les attaques nucléophiles et électrophiles sont commandés par les valeurs de seuil maximal de f_k^+ et f_k^- . Une valeur élevée de f_k^+ indique que l'atome k présente un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce site, d'autre part, une valeur élevée de f_k^- signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles. Une valeur élevée de f_k° sur le site k indique que ce dernier présente une forte probabilité pour une attaque radicalaire. Le schéma ci-dessous nous donne une vision plus claire:

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

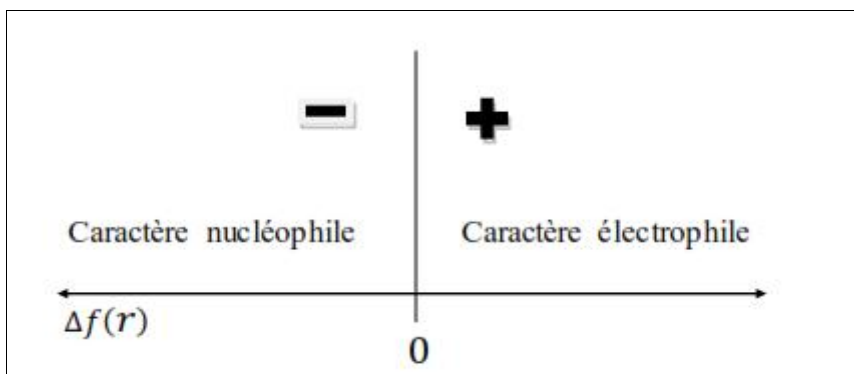


Schéma III.3: Régions caractérisant l'électrophilie et la nucléophilie.

b) La mollesse locale

Yang et Parr. [156] en 1985 ont définie la mollesse locale s_k comme suit :

$$s_k = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right] \left[\frac{\delta N}{\delta \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (26)$$

Les mollesses locales condensées $s_k^\pm$ peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées $f_k^\pm$ et de la mollesse globale S :

$$s_k^- = S [q_k(N) - q_k(N-1)] = S f_k^- \quad (27)$$

$$s_k^+ = S [q_k(N+1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (28)$$

Les valeurs des fonctions condensées de Fukui et des mollesses locales pour les attaques nucléophiles et électrophiles des composés L1 et L2 (calculées à partir des charges de Mulliken) aux niveaux de théorie DFT, ont été présentées dans les tableaux III.22-III.25 (uniquement pour les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène et de carbone).

Tableau III.22: Les charges atomiques de Mulliken, les fonctions condensées de Fukui sur les atomes sélectionnés de la base de Schiff étudiée **L1**, calculées à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d, p).

Atome No	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k°
C6	0.2462	0.2469	0.2524	0.0006	-0.0061	-0.0027
C11	-0.2382	-0.2299	-0.2505	0.0082	0.0122	0.0102
C29	0.1234	0.0766	0.1443	-0.0468	-0.0209	-0.0338
C41	0.2910	0.2712	0.3081	-0.0198	-0.0171	-0.0184
C43	-0.1573	-0.1683	-0.1467	-0.0109	-0.0105	-0.0107
C46	0.3320	0.3037	0.3451	-0.0282	-0.0131	-0.0207
N49	-0.5003	-0.5333	-0.4790	-0.0330	-0.0213	-0.0271
N50	-0.5003	-0.5333	-0.4790	-0.0330	-0.0213	-0.0271
O51	-0.5546	-0.5777	-0.5256	-0.0230	-0.0289	-0.0260
O53	-0.5546	-0.5777	-0.5256	-0.0230	-0.0289	-0.0260
O55	-0.5617	-0.5677	-0.5495	-0.0059	-0.0122	-0.0090
O57	-0.5617	-0.5677	-0.5495	-0.0059	-0.0122	-0.0090

Tableau III.23: Les charges atomiques de Mulliken, les fonctions condensées de Fukui sur les atomes sélectionnés de la base de Schiff étudiée **L2** Calculées à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d, p).

Atome No	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k°
C6	0.2401	0.2398	0.2405	-0.0002	-0.0003	-0.0003
C24	0.2402	0.2394	0.2399	-0.0007	-0.0002	-0.0002
C27	0.0957	0.0545	0.1062	-0.0141	-0.0105	-0.0258
C29	0.0958	0.0542	0.1071	-0.0416	-0.0112	-0.0264
C33	0.2792	0.2553	0.2930	-0.0238	-0.0138	-0.0188
C36	-0.1857	-0.1916	-0.1726	-0.0059	-0.0130	-0.0094
C37	0.3572	0.3290	0.3620	-0.0282	-0.0048	-0.0165
C41	0.2790	0.2549	0.2934	-0.0241	-0.0143	-0.0192
C46	0.3575	0.3295	0.3637	-0.0280	-0.0061	-0.0171
C53	-0.0551	-0.0420	-0.0720	0.0131	0.0168	0.0150
C60	-0.0538	-0.0412	-0.0701	0.0125	0.0163	0.0144
C68	-0.3155	-0.3104	-0.3206	0.0050	0.0051	0.0050
C74	-0.0535	-0.0407	-0.0698	0.0127	0.0162	0.0145
N49	-0.5081	-0.5104	-0.4878	-0.0023	-0.0203	-0.0113
N50	-0.5083	-0.5102	-0.4849	-0.0019	-0.0233	-0.0126
N51	-0.4725	-0.5037	-0.4476	-0.0312	-0.0248	-0.0280
N52	-0.4727	-0.5036	-0.4499	-0.0309	-0.0227	-0.0268
O81	-0.5225	-0.5277	-0.5143	-0.0051	-0.0082	-0.0067
O83	-0.5224	-0.5275	-0.5143	-0.0050	-0.0080	-0.0065

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Tableau III.24: Les paramètres de la mollesse locale sur les atomes sélectionnés de la base de Schiff étudiée L1 calculés à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d, p).

Atome No	$S^+(eV)$	$S^-(eV)$	$S^0(eV)$	S^+/S^-	S^-/S^+
C6	0.0003	-0.00305	-0.00135	-0.0983	-10.166
C11	0.0041	0.0061	0.0051	0.6721	1.4878
C29	-0.0234	-0.01045	-0.0169	2.2392	0.4465
C41	-0.0099	-0.00855	-0.0092	1.1578	0.8636
C43	-0.00545	-0.00525	-0.00535	1.03809	0.9633
C46	-0.0141	-0.00655	-0.01035	2.1526	0.4645
N49	-0.0165	-0.01065	-0.01355	1.5492	0.6454
N50	-0.0165	-0.01065	-0.01355	1.5492	0.6454
O51	-0.0115	-0.01445	-0.01300	0.7958	1.2565
O53	-0.0115	-0.01445	-0.01300	0.7958	1.2565
O55	-0.00295	-0.0061	-0.0045	0.4836	2.0677
O57	-0.0095	-0.0061	-0.0045	0.4836	2.0677

Tableau III.25: Les paramètres de la mollesse locale sur les atomes sélectionnés de la base de Schiff étudiée L2 calculés à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d, p).

Atome No	$S^+(eV)$	$S^-(eV)$	$S^0(eV)$	S^+/S^-	S^-/S^+
C6	-0.0000099	-0.0001485	-0.0001485	0.6666	1.5
C24	-0.0003465	-0.000099	-0.000099	3.5	0.2857
C27	-0.00697	-0.005197	-0.012771	1.3411	0.7456
C29	-0.02059	-0.005544	-0.013068	3.7139	0.26925
C33	-0.01178	-0.006831	-0.009306	1.7244	0.5798
C36	-0.00292	-0.006435	-0.004653	0.4537	2.2037
C37	-0.013959	-0.002376	-0.008167	5.875	0.1702
C41	-0.011929	-0.007078	-0.009504	1.6853	0.5933
C46	-0.01386	-0.0030195	-0.008464	4.5901	0.2178
C53	0.00648	0.008316	0.007425	0.7792	1.2833
C60	0.006187	0.0080685	0.007128	0.7668	1.3041
C68	0.002475	0.0025245	0.002475	0.9803	1.02
C74	0.0062865	0.008019	0.0071775	0.7839	1.2755
N49	-0.001138	-0.010048	-0.005593	0.1132	8.8295
N50	-0.000940	-0.011533	-0.006237	0.0815	12.2691
N51	-0.01544	-0.012276	-0.01386	1.2577	0.7950
N52	-0.015295	-0.011236	-0.013266	1.3612	0.7346
O81	-0.002524	-0.004059	-0.0033165	0.6218	1.6081
O83	-0.002475	-0.00396	-0.003217	0.625	1.6

You are using the evaluation version of PDF-Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Discussion des résultats:

A partir des résultats obtenus, on note la présence de valeurs négatives de la fonction de Fukui. Récemment, il a été rapporté qu'une valeur négative de cette dernière décrit l'addition d'un électron à la molécule dans certains endroits, la densité électronique est réduite; Alternativement, lors du retrait d'un électron de la molécule, la densité électronique est augmentée [159,160]. Dans ces composés, la charge négative la plus élevée est sur les hétéroatomes (oxygène et azote), ce qui implique que le site réactif le plus probable pour l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface d'acier doux est situé sur ces atomes. En plus des atomes d'azote et d'oxygène, certains atomes de carbone possèdent une charge négative élevée. Il est possible d'observer à partir des tableaux III.22 et III.23 que les valeurs O (51) et O (53) pour L1 et N (49), N (50), N (51) et N (52) pour L2 sont les sites les plus susceptibles pour les attaques électrophiles. Ces sites présentent les valeurs les plus élevées de f_K^- , par exemple: -0.0289 pour O (51), -0.0289 pour O (53) attribuées à L1 et -0.0203 pour N (49), -0.0233 pour N (50), -0.0248 pour N (51), -0.0227 pour N (52) attribuées à L2. D'autre part, les atomes C(29), C (46), N (49) et N (50) pour L1 et C (29), C (37), C (46), N (51) et N (52) pour L2, sont les sites les plus sensibles pour les attaques nucléophiles. Ces sites ont les valeurs les plus élevées de f_K^+ , par exemple, -0.0468 pour C (29), -0.0282 pour C (46), -0.0330 pour N (49), -0.0330 pour N (50) attribuées à L1 et -0.0416 pour C (29), -0.0282 pour C (37), -0.0280 pour C (46), -0.0312 pour N (51), -0.0309 pour N (52) attribuées à L2. Les similarités observées dans les sites suggèrent le même mécanisme d'inhibition. Ces résultats confirment la possibilité de don et de rétro-donation d'électrons entre les inhibiteurs et l'acier doux. On peut également conclure de ces résultats que les liaisons azométhines sont les sites responsables de l'attaque nucléophile, tandis que les atomes d'oxygène et d'azote sont responsables de l'attaque électrophile. Il convient de noter que l'atome d'azote dans les molécules L1 et L2 a de grandes valeurs de f_K^0 sur le site, indiquant que l'azote a une grande disponibilité pour une attaque radicalaire. On note aussi que la mollesse locale contient des informations similaires à celles obtenues à partir de la fonction Fukui condensée, plus des informations supplémentaires sur la sélectivité d'un site moléculaire et une information globale sur la réactivité de la molécule par rapport à un partenaire de réaction. Ce descripteur est donc idéal pour comparer la sélectivité de différentes molécules. Les valeurs calculées de S^+ et S^- sont présentées dans les tableaux III.24 et III.25. À partir des résultats obtenus, les sites d'attaque électrophile et nucléophile dans les composés organiques étudiés sont légèrement similaires. Une valeur élevée de S^+ indique une haute nucléophilie et la valeur

élevée de S^- indique une haute électrophilie [135, 161]. D'autres indices pouvant être utilisés pour prédire les sites réactifs d'un inhibiteur de corrosion sont: la nucléophilie relative et l'électrophilie [159, 162], qui est définie comme (S^+/S^-) et (S^-/S^+) , respectivement. Ces fonctions sont également liées à la mollesse locale et peuvent être appliqués pour la prédiction des sites pour les attaques nucléophiles et électrophiles (Tableaux III.24 et III.25). On a constaté que les atomes ayant le plus haut rapport de la nucléophilie relative et de l'électrophilie sont semblables à ceux obtenus à partir des calculs de la fonction Fukui et de la mollesse locale.

III.3. Activité biologique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques

Les bases de Schiff forment une classe importante de composés dans la chimie médicinale et pharmaceutique [163], avec plusieurs applications biologiques qui incluent: antibactérienne [164], antifongique [165], antitumorale et une activité antipaludique. En effet, les groupes imines ou azométhines sont présents dans différents produits naturels, composés dérivés d'un produit naturel et composé non-naturel (Schéma III.4). Le groupe imine présent dans ces composés a été démontré d'être indispensable à leurs activités biologiques [166].

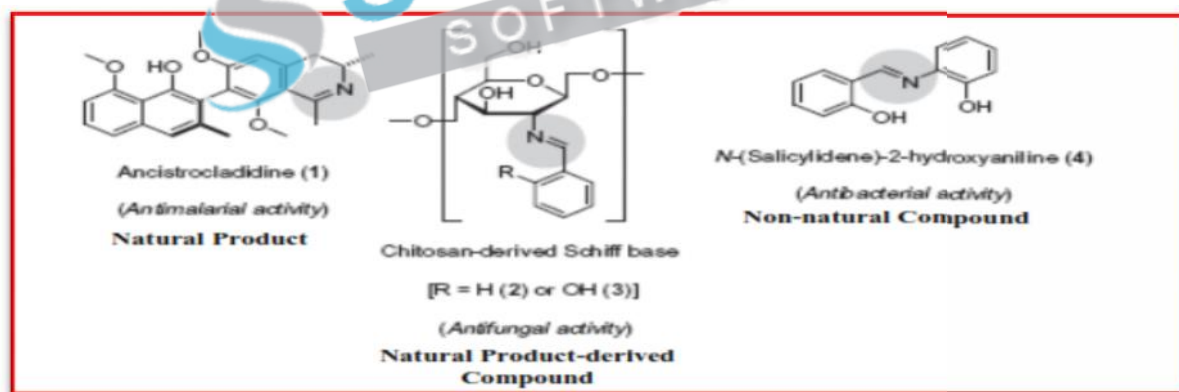


Schéma III.4: Exemples de structures chimiques de certaines bases de Schiff bioactives.

Les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes. Les complexes bases de Schiff avec des métaux de transition ont attiré une grande attention en raison de leurs activités biologiques et pharmaceutiques diverses [167-169].

Dans cette perspective, les bases de Schiff synthétisées ainsi que leurs complexes métalliques correspondants, sont des candidats intéressants pour l'évaluation de leur

comportement vis-à-vis de quelques souches de bactérie pathogènes ou de champignons qui sont présent dans de nombreuses molécules naturelles ou d'intérêt pharmacologique, et cela nous a permis de sélectionner un « leader » (plus efficace). Les tests antibactériens et antifongiques de l'ensemble de nos systèmes ont été réalisés au laboratoire de microbiologie appliquée université Ferhat Abbas Sétif.

III.3.1. Evaluation des propriétés antibactériennes et antifongiques des composés synthétisés

Le pouvoir antifongique et antibactérien de nos substances synthétisées a été déterminé sur le milieu: gélose de Muller Hinton. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de diffusion sur milieu solide [170,171].

Le principe de la méthode consiste à placer la culture de la bactérie ou du champignon en présence du réactif à tester (produit synthétisé dans notre cas) et à observer les conséquences sur leurs développements et leurs survies, en présence de témoins appropriés.

- **Solution mère** : Des solutions mères du produit à tester sont préparées dans le DMSO avec une concentration finale égale à 2 mg/ml.
- **Préparation de l'inoculum** : Les bactéries à tester ont étéensemencées sur des boites de Pétri contenant le milieu de culture Muller Hinton puis incubés à 37°C pendant 24 heures, afin d'obtenir des colonies jeunes et bien isolées. Après ce temps d'incubation, 1 à 2 colonies bactériennes bien isolées et parfaitement identiques sont prélevées à l'aide d'une anse de platine, puis émulsionnées dans un tube contenant 9 ml d'eau physiologique, puis agiter au vortex pour obtenir une densité optique (DO) à 620 nm, comprise entre 0.08-0.1 [172].
- **Ensemencement** : A l'aide des écouvillons, les boites sontensemencées à partir des suspensions bactériennes par écouvillonnage. Les boites de gélose ainsiensemencées sont laissées pendant 30 min à la température du laboratoire.
- **Dépôt des disques** : A l'aide d'une pince flambée au Bec Bensen, les disques d'antibiotiques sont déposés à la surface de la boite gélosée de Mueller-Hinton précédemmentensemencés, puis les disques sont imbibés avec 25µl de chaque antibiotique étudié. Les cultures gélosées ainsi préparées sont maintenues à 4°C pendant 30 min afin de permettre la pré-diffusion. Ensuite, elles ont été incubées à 37°C pendant 24 heures.
- En outre, le polymère azoïque a été dissous dans un mélange de FHF et une solution contenant l'huile de paraffine (4:1 v/v) pour donner une concentration finale de 15.08

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

mg ml⁻¹. La solution est homogénéisée par agitation au vortex et stocké à 4 °C jusqu'à utilisation. Chaque souche de champignon a été cultivée sur boîtes de Pétri contenant de la gélose PDA (Potato Dextrose Agar) puis incubées durant 3 jours à 30°C. Après croissance, Les spores correspondantes sont collectées à partir des plaques dans une solution saline stérile. Chaque suspension de spores, après avoir ajusté la concentration des spores à 10⁴ spore/ml, a été utilisée pour les tests antifongiques. Après l'incubation, des zones d'inhibition ont été enregistrées et documentés [173].

- **Lecture** : Après incubation, les disques s'entourent de zones d'inhibition circulaires indiquant un résultat positif et correspondent à une absence de culture, les diamètres des zones d'inhibition dépendent uniquement de la sensibilité du germe. Le diamètre d'inhibition a été mesuré en millimètres. On mesure le diamètre d'inhibition à l'aide d'un pied à coulisse ou par une règle graduée et on prend tout de suite les photos des antibiogrammes à l'aide d'un appareil photo de grande résolution.
- **Finale**ment, on classe les résultats obtenus selon la valeur du diamètre de la zone d'inhibition : le produit est actif pour un diamètre supérieur à 15 mm, moyennement actif pour un diamètre compris entre 8 et 15 mm et inactif pour un diamètre inférieur à 8 mm.

III.3.2. Résultat de l'antibiogramme (diamètres des zones d'inhibition des composés préparés sur les différentes souches bactériennes et fongiques utilisées)

L'activité antibactérienne et antifongique des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques ont été testées *in vitro* sur 13 souches de bactéries pathogènes humaines Gram-positives et Gram-négatives et 3 souches fongiques par la méthode de diffusion de disque en papier. Les activités ont été comparées à celles du contrôle positif. Les composés ont été testés lors de la concentration de 2 mg/ml dans le DMSO. Les zones d'inhibition de la croissance ont été mesurées en diamètre (mm) et les résultats sont reproduits dans le tableau III.26. Le DMSO utilisé pour la solubilité des produits testés est sans effet sur la croissance des bactéries. Tous les composés testés présentent des degrés divers d'effets inhibiteurs sur la croissance des espèces bactériennes et fongiques testées.

Tableau III.26: Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne et fongique, mesurés en mm, des différents substrats et de ceux des témoins, l'amoxicilline (AMX), la gentamicine (GEN) et le Cefoxitine (FOX).

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Produits synthétisés	Diamètres des zones d'inhibition (mm)															
	Activité antibactérienne															Antifongique
	Bactérie à Gram Positif								Bactérie à Gram négatif					Champignons		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus megaterium</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Streptococcus sp.</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Proteus mirabilis</i>	<i>Morganella sp.</i>	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>	<i>Enterobacter cloacae OX⁺</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Candida albicans</i>
Gentamicine	30	30	31	28	20	32	25	22	20	20	23	23	20	-	-	-
Amoxicilline	17	19	18	15	21	21	24	20	12	24	25	14	22	-	-	-
Cefoxitine	25	20	20	23	24	25	22	20	27	25	22	23	23	-	-	-
L1	-	11	14	-	-	14	11	14	10	19	-	-	-	-	-	15
Cu-L1	-	14	-	-	-	12	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Co-L1	-	-	-	-	-	12	13	-	16	23	-	-	-	-	-	12
Ni-L1	-	-	-	-	-	20	16	21	23	15	-	-	-	-	-	-
Fe-L1	-	-	-	-	-	12	It	-	-	>30	-	-	It	-	-	-
L2	-	-	13.5	-	15	-	-	-	-	>30	-	-	-	08	14.5	-
Cu-L2	-	-	-	-	-	11	11	18	12	22	-	-	-	-	-	-
Co-L2	-	11	-	-	-	10	12	13	10	16	12	-	-	-	-	13
Ni-L2	-	12	-	-	-	14	It	-	-	>30	-	-	It	-	-	-
Fe-L2	-	11	-	-	-	14	13	13	12	12.5	14	-	-	-	-	16

- : Absence de zone d'inhibition, **It** : Inhibition totale de la croissance. **-** : Très bonne activité

III.3.3. Discussion

Le pouvoir antibactérien et antifongique est plus ou moins important selon la nature de la souche et le milieu de culture utilisé. Les résultats de l'activité biologique des deux ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques sont listés dans le tableau III.26 et représentés sur les figures III.46-III.50. Les tests montrent une grande hétérogénéité dans les résultats. Les bactéries Gram-positives étaient moins sensibles aux composés analysés que les bactéries Gram-négatives. Les antibiotiques (gentamicine, amoxicilline et cefoxitine) ont également inhibé la croissance bactérienne de toutes les souches par des halos qui varient de 12 à 32 mm (Figure III.46). Il est évident d'après les résultats concernant les bases de Schiff et leurs complexes métalliques (Tableau 1, partie annexes A.6), que les deux ligands L1 et L2 présentent une activité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Aussi, L1 et L2 ont une forte sensibilité aux bactéries Gram- négatives que Gram-positives. L'activité antibactérienne des complexes résulte de la présence de plusieurs groupes azométhine qui se coordonnent avec des ions métalliques. On constate que les complexes métalliques inhibent quelques bactéries testées à des taux différents et leur activité antibactérienne s'est avérée meilleure que celle des ligands. L'activité améliorée des complexes métalliques peut être élucidée sur la base du concept d'Overtone et de la théorie de la chélation [174]. On constate que, dans un complexe, la coordination pourrait augmenter le caractère lipophile de l'atome métallique central, ce qui favorise encore sa perméabilité à travers les couches lipidiques de la membrane cellulaire en perturbant les sites de liaison des métaux sur les enzymes de l'organisme [175]. En cas de chélation, la polarité de l'ion métallique est réduite en grande partie en raison du chevauchement de l'orbitale du ligand et du partage partiel des charges positives d'ions métalliques avec les groupes donneurs. En outre, il augmente la délocalisation des π -électrons autour de l'ensemble du chélate et inhibe la pénétration des complexes dans les membranes lipidiques. Il bloque également les sites de liaison des métaux dans les enzymes des microorganismes et perturbe le processus de respiration de la cellule, bloquant ainsi la synthèse des protéines, ce qui réduit la croissance des organismes. Cependant, nos résultats indiquent que les diamètres des zones d'inhibition sont compris entre 10 et 30 mm sur milieu MH (Tableau III.26). Exemple, pour *E. Coli* ATCC 25922, 10 à 20 mm. De plus, la base de Schiff L1 inhibe sept espèces avec une activité remarquable (19 mm) contre *Stenotrophomonas maltophilia*. Le germe *Stenotrophomonas maltophilia* LAM 1333 a été fortement inhibé par la base de Schiff L2 et les deux complexes métalliques Ni-L2 et Fe-L1, les zones d'inhibition on atteint une valeur supérieure à 30 mm.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Les complexes Ni-L1 et Cu-L2, ont également donné un effet bactériostatique sur le *Proteus mirabilis* ATCC3 5659 et le *Morganella sp.* LAM BH01. Cependant, le complexe Cu-L1 a produit des zones d'inhibition de 14 mm, 12 mm et 10 mm de diamètre avec *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli* et *Stenotrophomonas maltophilia* respectivement, et n'a montré aucun effet sur les autres souches testées. Aucun résultat concluant n'a été observé sur *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter cloacae* OX⁺ et *Salmonella typhimurium*. De ce fait, seule *Stenotrophomonas maltophilia* a montré une importante sensibilité envers tous les composés testés. En outre, *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus sp* n'étaient pas sensibles aux deux ligands bases de Schiff. En revanche, les deux autres espèces de *Basillus* (*B. megaterium* et *B. cereus*) ont été inhibées avec une zone de diamètre allant de 11 à 14 mm. En outre, de toutes les souches bactériennes testées, trois d'entre elles (*Stenotrophomonas maltophilia* LAM 1333, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Salmonella typhimurium* ATCC 13311) se sont montrées très sensibles; les zones d'inhibition dépassent le plus souvent celles provoquées par les 3 antibiotiques. Les complexes métalliques peuvent présenter une activité plus grande comparée à celle du ligand libre et quelques effets secondaires peuvent diminuer lors de la complexation (Figures III.47 et III.48). Le mécanisme d'action peut être expliqué soit par la formation d'une liaison avec un ion métallique ou par le fait que le complexe métallique peut jouer le rôle d'un véhicule pour l'activation du ligand comme agent cytotoxique. Par ailleurs, la coordination peut mener à une réduction significative de la résistance aux médicaments. Le dépistage préliminaire de l'activité antifongique contre trois espèces différentes montre la spécificité et la sélectivité des composés testés (Figures III.49 et III.50). Par exemple, le composé L2 a montré une certaine sensibilité vis-à-vis des espèces d'*Aspergillus* (diamètres des zones d'inhibition 8 mm et 14.5 mm) mais pas *Candida albicans*. En revanche, cette levure a été inhibée par les composés L1, Co-L1, Co-L2 et Fe-L2 (diamètres des zones d'inhibition allant de 12 à 16 mm), mais *Aspergillus* était résistant aux composés ultérieurs. En fin cette étude a suggérée que la chélation a tendance à rendre le ligand, un agent bactéricide plus puissant et plus efficace. En outre les complexes chélates désactivent diverses enzymes cellulaires qui jouent un rôle vital dans diverses voies métaboliques de ces micro-organismes.

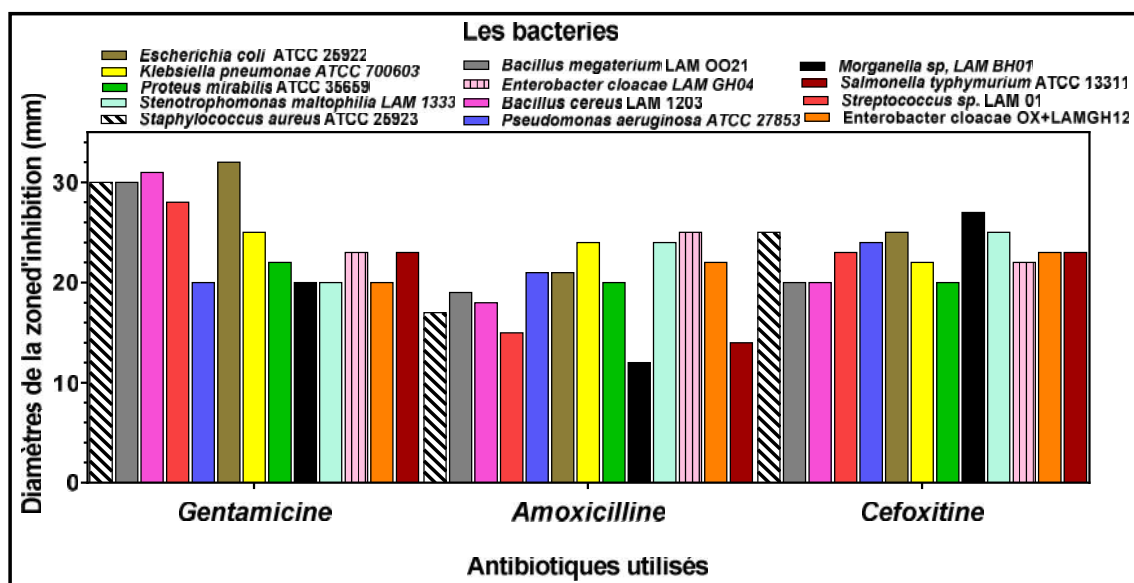


Figure III.46 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition des 3 antibiotiques contre différentes bactéries.

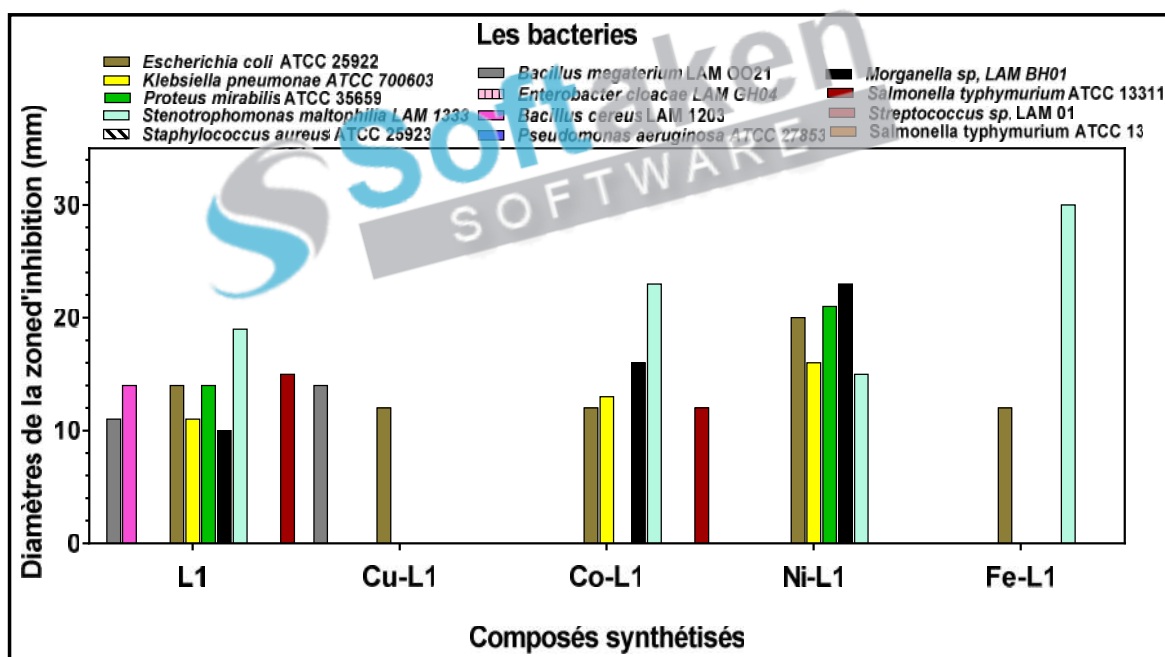


Figure III.47: Comparaison des diamètres des zones d'inhibition du ligand base de Schiff L1 et de ses complexes métalliques contre différentes bactéries.

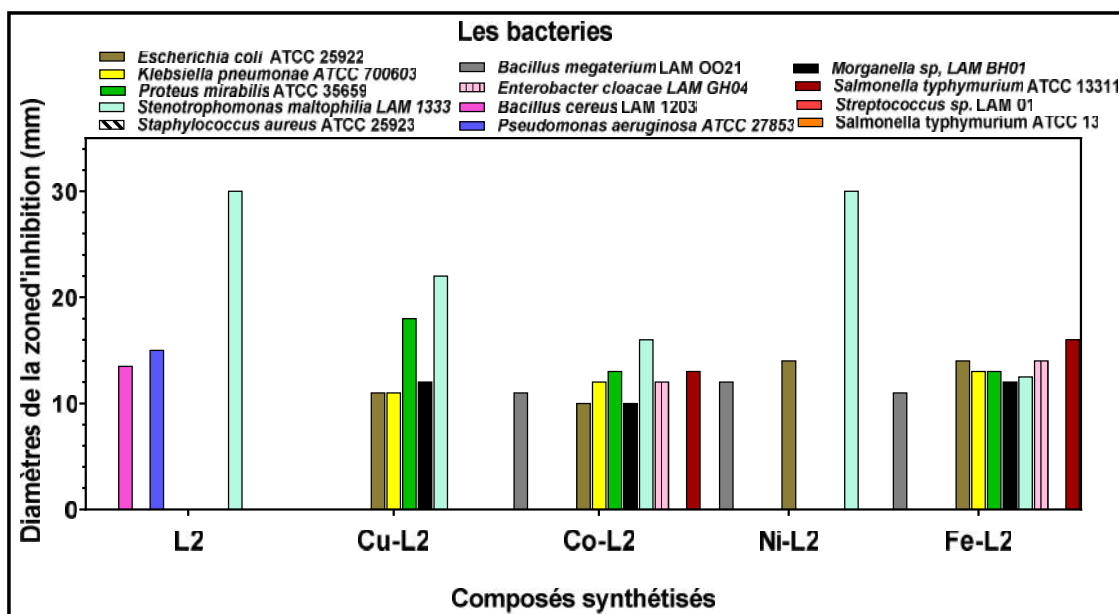


Figure III.48: Comparaison des diamètres des zones d'inhibition du ligand base de Schiff L2 et de ses complexes métalliques contre différentes bactéries.



Figure III.49: Exemples d'antibiogrammes de l'activité antifongique des composés organiques testés: cas des espèces *Aspergillus* et *Candida albicans*.

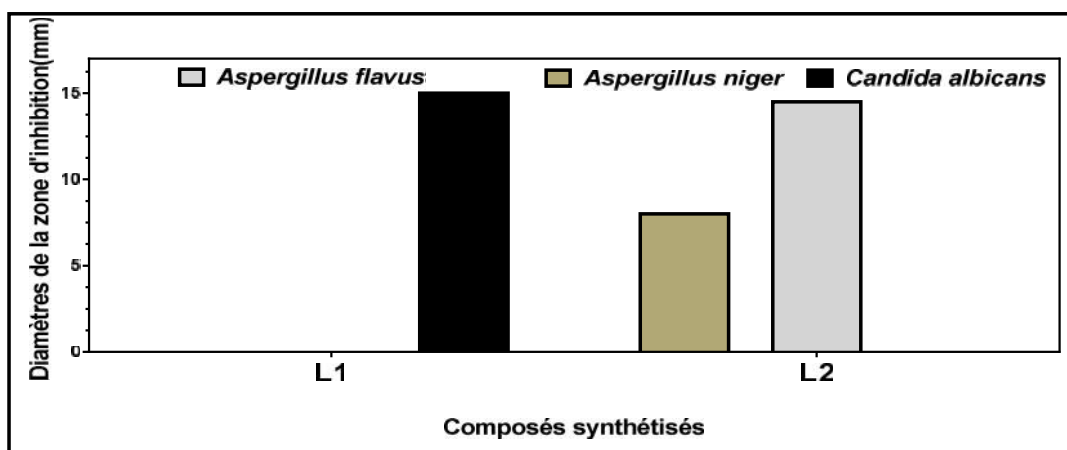


Figure III.50: Activité antifongique des composés synthétisés L1 et L2 contre *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* et *Candida albicans*.

III.4. Conclusion

Les ligands bases de Schiff synthétisés se sont avérés de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier X38 en milieu acide. Leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent que l'efficacité maximale est obtenue pour une concentration de 5×10^{-4} M, avec un pourcentage de 97.44 % pour L1 et de 95.57 % pour L2. Cela est confirmé par les trois méthodes utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice. Les observations par microscopie à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier pour nos deux inhibiteurs. Une étude théorique de l'efficacité d'inhibition des deux inhibiteurs, L1 et L2 a été réalisée par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau de B3LYP avec jeu de base 6-31G (d,p). L'efficacité d'inhibition des inhibiteurs étudiés a augmenté théoriquement avec l'augmentation de la HOMO et la diminution de la LUMO et de l'écart énergétique (ΔE). L1 a une meilleure efficacité que L2 car il présente la plus haute valeur de la HOMO et la LUMO et l'espace d'énergie les plus bas. Les paramètres tels que la dureté (η), l'électronégativité (χ), la mollesse globale (s), le potentiel chimique (μ), les fractions d'électrons transférés (ΔN) et l'indice d'électrophilie (ω) confirment l'ordre d'efficacité d'inhibition: L1 > L2. L'ordre inhibiteur théoriquement obtenu donne une bonne corrélation avec l'efficacité d'inhibition déterminée expérimentalement. Les fonctions condensées de Fukui et les mollesse locales prédisent les sites d'attaque électrophiles et nucléophiles des inhibiteurs fournissant l'information sur la réactivité et la sélectivité des molécules. Les ligands bases de Schiff (L1), (L2) et leurs complexes métalliques ont été évalués pour leur propriétés biologiques par dépistage antimicrobien et antifongique *in vitro* par la méthode des

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

disques vis-à-vis de treize bactéries et trois levures. Les résultats indiquent que les complexes métalliques sont plus actifs que leurs ligands respectifs.

Références bibliographiques

- [1] J. Besson, J. Guttan, *Manipulation d'Electrochimie*. ed Masson –paris (1975).
- [2] R.J. Burt, G.J. Leigh, C.J. Pickett, *J. Chem. Soc, Chem. Comm.* 22 (1976) 940-941.
- [3] B. Fang, Y. Liang, F. Chen, *Talanta*. 119 (2014) 601 – 605.
- [4] F. Averseng, P.G. Lacroix, I. Malfant, N. Périssé, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3797–3804.
- [5] S. H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghoh, Ch. H. Hung, B. K.Ghosh, *polyhedron*. 24 (2005) 1755-1763.
- [6] P.E. Aranha, S. Romera, L.A. Ramos, E.R. Dockal, E.T.G. Cavaleiro, *Thermochim. Acta* 453 (2007) 9–13.
- [7] G. Mohamed, M. Omar, A. Ibrahim, *Spectrochimica Acta A*, 75 (2010) 678–685.
- [8] P. Bamfield, *Journals of American Chemical Society*, 98 (1976) 804-808.
- [9] M. A. Redayan, *Journal of Baghdad for Science*, 9 (2012) 532-54.
- [10] V.P. Daniel, B. Murukan, B. SindhuKumari, K. Mohanan, *Spectrochimica Acta A*. 70 (2008) 403–410.
- [11] H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarneshad, *Dyes Pigments*. 73 (2007) 251- 253.
- [12] M.M. Abd-Elzaher, *J. Chinese Chem. Soc.* 48 (2001) 153-158.
- [13] K. Burger, *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Akademiai Kiado, Budapest (1973).
- [14] D.Z. Obadovic, D.M. Petrovic, V.M. Leovac, S. Caric, *J. Thermal. Anal.* 36 (1990) 99-108.
- [15] Y. Sharma, H. N. Pandey, P. Mathur, *Polyhedron*. 13 (1994) 3111-3117.
- [16] P. J, McCarthy, R. J. Hovey, K. Veno, A. E. Martell. *J. AM. Chem. Soc.* 77 (1955) 5820-5824.
- [17] K. Dwivedi, B.V. Agarwal, A.K. Dey, *J. Indian Chem. Soc.* 65 (1988) 461-463.

You are using the evaluation version of PDFelement. Kindly purchase the full version to remove this notice and logo.

- [18] B.V. Agarwala, P.S.N. Reddy, *Acta Chim. Hung.* 127 (1990) 269-275.
- [19] K. Lal, S.R. Malhotra, *Rev.Roum.Chim.* 30 (1985) 395-400.
- [20] H.R. Singh, B.V. Agarwala, *J. Indian Chem. Soc.* 65(1988) 591-593.
- [21] A. Ghames, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, *Polyhedron.* 25 (2006) 3201–3208.
- [22] E. Bolzacchini, L. B. Chiavetto, C.Canevali, F. M. Marco orlandi, B. Rindone , *Journal of molecular catalysis A: Chemical.* 112 (2001) 121-128.
- [23] S. Djebbar-Sid, O.Benali-Baitich, J.P. Deloume, *Journal of molecular structure.* 569 (2001) 121-128.
- [24] I. C. Santos, M.V. Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. de Castro, *Polyhedron.* 19 (2000) 655–664.
- [25] A. Ramachandraiaha, P.N. Rao, M. Ramaiah, *Indian J. Chem.* 28 (1989) 309–313.
- [26] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [27] P. Singh, M.A. Quraishi, *Measurement.* 86 (2016) 114–124.
- [28] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582–589.
- [29] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234–245.
- [30] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, *Corrosion Science.* 52 (2010) 923–926.
- [31] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 3446-3452
- [32] K. S. Jacob, G.Parameswaran, *Corros. Sci.* 52 (2010) 224-228.
- [33] N. Kuriakose, J. T. Kakkassery, V. P. Raphael, S. K. Shanmughan, *Indian J .Mater. Sci.* 2014 (2014) 6.
- [34] X. H. Li, S. D. Deng, H. Fu, G.N. Mu, N. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5574-5586.
- [35] H. Amar, T. Braisaz, D. Villemin, B. Moreau, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 1-6.
- [36] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Technique, Corrosion.* 76 (1988) 36.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [37] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1628-1635.
- [38] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sc.* 253 (2007) 3696-3704.
- [39] A. A. Aksut, W. J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 22 (1982) 611-619.
- [40] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260-267.
- [41] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 1881-1887.
- [42] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484-1488.
- [43] W.A.W. Elyn Amira, A.A. Rahim, H. Osman, K. Awang, P. Bothi Raja, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2998-3016.
- [44] B. Dus, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion.* 15 (1984) 175-256.
- [45] M. Belayachi, H. Serrar, H. Zarrok, A. El Assyry, A. Zarrouk, H. Oudda, S. Boukhris, B. Hammouti, E. E. Ebenso, A. Geunbour, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3010-3025.
- [46] O. L. Riggs, *Corrosion inhibitors*, C. C. Nathan, NACE, Houston, TX, 2nd ed. (1973) 7-27.
- [47] M. Mohammad, R.T. Ali, H. Krister, *J. Surf. Deterg.* 14 (2011) 605-613.
- [48] E. P. Manuel, O. Crescencio, V. L. Natalya, J. Boanerge, *J. Surf. Deterg.* 14 (2011) 211-220.
- [49] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford. (1993) 553.
- [50] E.L. Abd, S.S. Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater Chem Phys.* 70 (2001) 64-72.
- [51] K.F. Khaled, M.N. Al-Qahtani, *Mater Chem Phys.* 113 (2009) 150-158.
- [52] A.U. Saviour, M.G. Zuhair, B.O. Ime, *Ind Eng Chem Res.* 52 (2013) 14855-14865.
- [53] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, *Corros. Sci.* 38 (1996) 1545-1561.
- [54] J. Gopal, A. Shadma, S. Shanthi, P. Rajiv, *Corros Sci.* 90 (2015) 107-117.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [55] A. Yurt, A. Balaban, S. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, *Materials Chemistry and Physics*. 85 (2004) 420-426.
- [56] A. K. Singh, S. K. Shukla, M. Singh, M. A. Quraishi, *Materials Chemistry and Physics*. 129 (2011) 68-76.
- [57] E. McCafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146-154.
- [58] S. L. Ashok Kumar, M. Gopiraman, M. S. Kumar, A. Sreekanth, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7824-7832.
- [59] M. Lagrene, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573-588.
- [60] E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, B. I. Ita, O. E. Offiong, U. J. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 79-90.
- [61] F. Yaunyuan, C. Shenhao, G. Wenjuan, Z. Yuexing, L. Guangzeng, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 602 (2007) 115-122.
- [62] L. Narvaez, E. Cano, D.M. Bastidas, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 499-506.
- [63] W.H. Durnie, B.J. Kinsella, R. de Marco, A. Jefferson, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 1221-1226.
- [64] P. Roy, A. Pal, D. Sukul, *RSC Adv.* 4 (2014) 10607-10613.
- [65] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 54 (2015) 145-154.
- [66] L. Tang, X. Li, Y. Si, G. Mu, G. Liu, *Materials Chemistry and Physics*. 95 (2006) 29-38.
- [67] Z. Sibel, P. Dogan, B. Yazici, *Corros. Rev.* 23 (2005) 217-232.
- [68] A. K. Singh, M. A. Quraishi, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 1373-1385.
- [69] H. El attari, S. Mengouch, M. Siniti, L. Khamliche, A. El kihel, H. Ait Sir, A. Kheribech, *Inter. J. of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 6 (2017) 11.
- [70] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8194-8210.
- [71] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.R. Daud, M.S. Takiff, S.K. Kamarudin, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2393-2399.

- [72] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Applied Surface Sci.* 253 (2007) 6130-6139.
- [73] E.A Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Materials Chemistry and Physics.* 110 (2008) 145-154.
- [74] A. Kosari , M. Momeni, R. Parvizi, M. Zakeri, M.H. Moayed, A. Davoodi, H. Eshghi, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3058-3067.
- [75] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1167-1178.
- [76] G.K. Gomma, M.H. Wahdan, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1995) 209–213.
- [77] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.* 55 (1998) 131-138.
- [78] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [79] N. Soltani, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, H. Naeimi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1351-1361.
- [80] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 34 (1972) 159-172.
- [81] D. D. N. Singh, M.M. Singh, R.S. Chaudhary, C.V. Agarwal, *Electrochimica Acta.* 26 (1981) 1051-1056.
- [82] E. S. Inanov, *Inhibitors for metal corrosion in acid media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [83] M. Gopiraman, P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, I. S. Kim, N. Sulochana, *J. Coat. Technol. Res.* 9 (2012) 15-26.
- [84] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corrosion Science.* 52 (2010) 4046–4057.
- [85] A. Ghazoui, A. Zarrouk, N. Bencat, R. Salghi, M. Assouag, M. El Hezzat, B. Hammouil, A. Guenbour, *J. Chem. Pharm. Res.* 6 (2014) 724-732.
- [86] A.S. Patel, V.A. Panchal, G.V. Mudaliar, N.K. Shah, *Journal of Saudi Chemical Society.* 17(2013) 53–59.
- [87] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.* **39** (1997)1595.
- [88] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3 (1995) 257-265.
- [89] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.* 2 (1974) 103.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [90] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* **52** (2010) 1472-1481.
- [91] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.* **4** (2011) 443-448.
- [92] M. Faustin, thèse de doctorat, étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M, université des Antilles et de la Guyane (2013).
- [93] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, *Langmuir*. **12** (1996) 2083-2089.
- [94] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, Lh. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 2361-2373.
- [95] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* **80** (2003) 169-175.
- [96] M. L. Gough, *Corrosion* **99**, Nace International, Houston, TX. 104 (1999).
- [97] I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill Inc, New York (1981).
- [98] S. Martinez, I. Stern, *Applied Surface Science*. **199** (2002) 83-89.
- [99] S.S. Abd El-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.* **31**(2001) 429-435.
- [100] M.S. Masoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2387-2396.
- [101] E. S. H. El Ashry, A. E. Nemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochimica Acta*. **51** (2006) 3957-3968.
- [102] M. A. Quraishi, R. Sardar, D. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* **71** (2001) 309-313.
- [103] R.C. Ayers, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 507-513.
- [104] A. I. Altsybiera, S.Z. Levin, A. P. Dorokhov, *Third European Symposium of Corrosion Inhibitors*, University of Ferrara, Ferrara, Italy. 577 (1971).
- [105] J. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.* **11**(1971) 223-229.
- [106] A. J. Rostrom, *Corros. Sci.* **19** (1979) 321-334.
- [107] H. Tamura, O. Ikeda, K. Katoak, *Sov. Electrochem.* **14** (1978) 599-605.
- [108] Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [109] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993). 5648-5652.
- [110] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4524. (b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.

- [111] R.G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press*, New York (1989).
- [112] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2193–2218.
- [113] B.S. Jursic, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4151–4157.
- [114] R.G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4049–4050.
- [115] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740.
- [116] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications*, Wiley (2012).
- [117] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801–3807.
- [118] R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516.
- [119] T. Koopmans, *Physica*. 1 (1933) 104–113.
- [120] R.G. Pearson, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1423–1430.
- [121] A. Lesar, I. Milosev, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 198–203.
- [122] R.G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [123] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*. 53 (1997) 617–622.
- [124] H. Tanak, M. Yavuz, *J. Mol. Modeling*. 16 (2010) 235–241.
- [125] K.C. Emregül, E. Düzgün, O. Atakol, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3242–3260.
- [126] D.F.V. Lewis, C. Ioannides, D.V. Parke, *Xenobiotica*. 24 (1994) 401–408.
- [127] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5649–5675.
- [128] K. Fukui, *Theory of Orientation*. Springer. Berlin (1975).
- [129] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *The Journal of Chemical Physics*. 20 (1952) 722.
- [130] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864–871.
- [131] O. Kikuchi, *Quant. Struct.-Act. Relat.* 6 (1987) 179–184.
- [132] A. Dwivedi, N. Misra, *Der Pharma Chemica*. 2 (2010) 58–65.
- [133] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 4089–4098.
- [134] T. Chakraborty, D. C. Ghosh, *Mol. Phys.* 108 (2010) 2081–2092.
- [135] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2473–2498.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [136] R. Hasanov, M. Sadikglu, S. Bilgic, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3913-3921.
- [137] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Mol. Sci.* 3 (2002) 276-309.
- [138] S. Liu, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 477-483.
- [139] J. Fang, J. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 593(2002) 179–185.
- [140] E. S. H. ElAshryand, S. A. Senior, *Corrosion Science*. 53 (2011) 1025–1034.
- [141] G. Gece, S. Bilgic, *Corrosion Science*. 52 (2010) 3435–3443.
- [142] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion* 57 (2001) 3–8.
- [143] K. F. Al-Azawi , S. B. Al-Baghdadi , A.Z. Mohamed, A. A. Al-Amiery, T. K. Abed , S. A. Mohammed , A.A. H. Kadhum, A. B.Mohamad, *Chemistry Central Journal*. 10 (2016) 2-9.
- [144] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I.A. Akpan, Z.M. Gasem, S. Alfobi Ayo S, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 1978–1996.
- [145] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Curr Appl Phys.* 11 (2011) 382–392
- [146] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, A.O. Eseola, *Ind Eng Chem Res.* 50 (2011) 2098–2110.
- [147] E. Scrocco, J. Tomasi, *Advances in Quantum Chemistry*, ed. P. Lowdin, (Academic Press, New York (1978).
- [148] F. J. Luque, M. Orozco, P. K. Bhadane, S. R. Gadre, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9380-9384.
- [149] I. Alkorta, J. J. Perez, *Int. J. Quant. Chem.* 57(1996) 123-135.
- [150] P. Politzer, J.S. Murray, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 134–142.
- [151] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291.
- [152] J. N. Asegbeloyin, P. I M. Ejikeme, L. O. Olasunkanmi, A. S. Adekunle, E. E. Ebenso, *Materials*. 8 (2015) 2918-2934.
- [153] M.A. Amin, M.A. Ahmed, H.A. Arida, F. Kandemirli, M. Saracoglu, T. Arslan, M.A. Basaran, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1895-1909.
- [154] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *J.Chem.* 109 (2005) 205-212.
- [155] K. Fukui, *Science*. 218 (1982) 747-754.
- [156] W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 82 (1985) 6723-6726.
- [157] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708-5711.
- [158] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9143-9145.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [159] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand Awei, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239-252.
- [160] M. Sahin, G. Gece, F. Karci, S. Bilgic, *J Appl Electrochem.* 38 (2008) 809-815.
- [161] P. Udhayakala, A. Maxwell Samuel, T. V. Rajendiran, S. unasekaran, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* 5 (2013)142-153.
- [162] J.A. Joseph, *Iranian Journal of Chemical Technology.* 19 (2012) 195-204.
- [163] S. K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Parm. Soc.* 16 (2002) 129-132.
- [164] J. Anacona, Y. Pineda, A. Bravo, *J. Camus, Med chem, (Los Angeles).* 6 (2016) 467-473.
- [165] H. Bringmann, G. Skiniotis, A. Spilker, S. Kandels-Lewis, I. Vernos, Surrey T, *Science.* 303(2004) 19-22.
- [166] S.C. Souza, M.A. Christoffolete, M.O. Ribeiro, H. Miyoshi, K.J. Strissel, Z.S. Stancheva, N.H. Rogers, T.M. D'Eon, J.W. Perfield, H. Imachi, M.S. Obin, A.C. Bianco, A.S. Greenberg, *J Lipid Res.* 48 (2007) 1273-1279.
- [167] A.Chakraborty, P.Kumar, K.Ghosh, P.Roy, *European Journal of Pharmacology*, 647 (2010) 1-3.
- [168] J.Sheikh, H. Juneja, V. Ingle, P. Ali,T. B. Hadda,*Journal of Saudi Chemical Society*, 17 (2013) 269-276.
- [169] R. Katwal, H. Kaur, B. K. Kapur, *Sci. Revs. Chem. Commun.* 3 (2013) 1-15.
- [170] R. Nair, T. Kalariya, S. Chanda, *Turk J Biol.* 29 (2005) 7-41.
- [171] C. Perez, M. Paul, P. Bazerque, , *Acta. Bio. Med. Exp.* 15(1990) 113-115.
- [172] I. Ahmad, F. Aqil, *Microbiol Res.* 162 (2007) 264-75.
- [173] E. Yalemwork, W. Lemma, N. Birhane, *Northwest Ethiopia, BMC Complement Altern Med.* 13 (2013) 269.
- [174] N. Padmapriya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya, C. Jayabalakrishnan, *Spectrochim Acta Part A.* 72 (2009) 670-676.
- [175] B.G. Tweedy, *Phytopathology.* 55 (1964) 910-914.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.



Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique d'un polymère azoïque.

Ce présent chapitre traitera dans un premier temps, une mise au point bibliographique relative aux polymères azoïques et sur les principaux travaux liés à ces composés, puis l'élaboration d'un nouveau polymère azoïque: le Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphenyle] (PAD), qui a été synthétisé intentionnellement, car on avait l'intention d'avoir une nouvelle base de Schiff suivant le même procédé décrit auparavant, qui consiste à faire réagir des quantités stœchiométriques d'amine avec aldéhyde ou cétone dans un solvant adéquat, mais en retour l'amine s'est polymérisée sous l'influence de la pyridine et l'oxygène. En deuxième lieu, il nous a semblé intéressant d'établir une étude expérimentale et théorique de ce produit organique vis-à-vis de la corrosion dans une solution HCl 1M, en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d,p), suivi d'une étude *in vitro* de son pouvoir antibactérien et antifongique vis-à-vis de treize bactéries et 3 levures.

Pour cette raison, nous allons expliquer pourquoi et comment on a abouti à ce résultat et dans quelle conditions on peut convertir les amines aromatiques primaires en azobenzènes.

IV.1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, l'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Des recherches spécifiques ont été orientées vers la conception de matériaux polymères appropriés pour la recherche biomédicale, pharmaceutique, agricole et d'emballage utilisé [1,2]. Les bonnes propriétés mécaniques, thermiques et propriétés de transformation se trouvent dans les composés azoïques aromatiques. Le champ des applications s'étend considérablement, sans cesse et chaque jour, nous apportant la preuve de leur efficacité à répondre aux nouvelles exigences du monde industriel, en tant que colorants organiques, indicateurs, pigments, additifs alimentaires, des initiateurs de réaction radicalaire et des agents thérapeutiques. De plus, les azobenzènes ont récemment été ciblés pour des applications potentielles dans les domaines de l'optique non linéaire, des supports de stockage optique, des cristaux liquides, des commutateurs moléculaires photochimiques, des navettes moléculaires, des nanotubes et dans la fabrication

de lunettes de protection et de filtres. Leurs applications diversifiées continuent à faire évoluer de nouvelles méthodes pour la préparation d'un objectif important dans la synthèse chimique. Par conséquent, certaines méthodologies de préparation des azobenzènes ont été développées: (1) l'oxydation des amines primaires aromatiques; (2) la réduction des composés nitro-aromatiques; (3) couplage d'arylamines primaires avec des composés nitroso; (4) réactions électrophiles de sels de diazonium; (5) l'oxydation des dérivés hydrazoïques; (6) réduction des dérivés d'azoxybenzène.

Les amines aromatiques primaires telles que l'aniline peuvent être converties en azobenzènes par oxydation catalysée par Cu^+ avec de l'oxygène et de la pyridine. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des polymères azoïques à partir de diamines aromatiques [3].

IV.1.1. Polymérisation par couplage oxydant des diamines aromatiques primaire

Le couplage oxydatif des molécules organiques émerge rapidement comme un domaine nouveau et général dans la chimie des polymères. Un certain nombre de polymères et d'intermédiaires ont été préparés par cette nouvelle technique. Par exemple, Hunter et coll. [4], Staffin et Price [5], Hay et coll. [6] ont signalé la polymérisation de phénols substitués par couplage oxydatif, donnant des oxydes de polyphénylène. D'autres applications du couplage oxydant comprennent la formation de liaisons carbone-carbone entre des groupes terminaux d'acétylène donnant soit des cycles macrocycliques soit des polymères, la polymérisation du benzène en poly (phénylène) et en bis mercaptans au poly (disulfures) [7]. Ces polymères aromatiques aux couleurs vives ont de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et une faible inflammabilité. En outre, le couplage oxydatif est maintenant reconnu comme l'une des principales voies de la biosynthèse des produits naturels importants. Tels que la lignine [8] et les alcaloïdes [9]. Le couplage oxydant de l'aniline à l'azobenzène par un catalyseur préparé à partir de chlorure de cuivre (I), de pyridine et de dioxygène a d'abord été rapporté en 1955 par Terent'ev et Mogilyanskii [10]. Au milieu des années soixante-dix, un système catalytique a été utilisé pour préparer un grand nombre de polymères azoïques aromatiques à chaîne principale conjugués et non conjugués par la technique de Terent'ev, qui a entrepris en 1961 une tentative initiale de démêler le mécanisme du couplage oxydant de l'aniline à l'azobenzène pour ce système. Dès 1966, Bach a proposé un mécanisme de réaction comme indiqué dans le schéma IV.1 pour une monoamine [11].

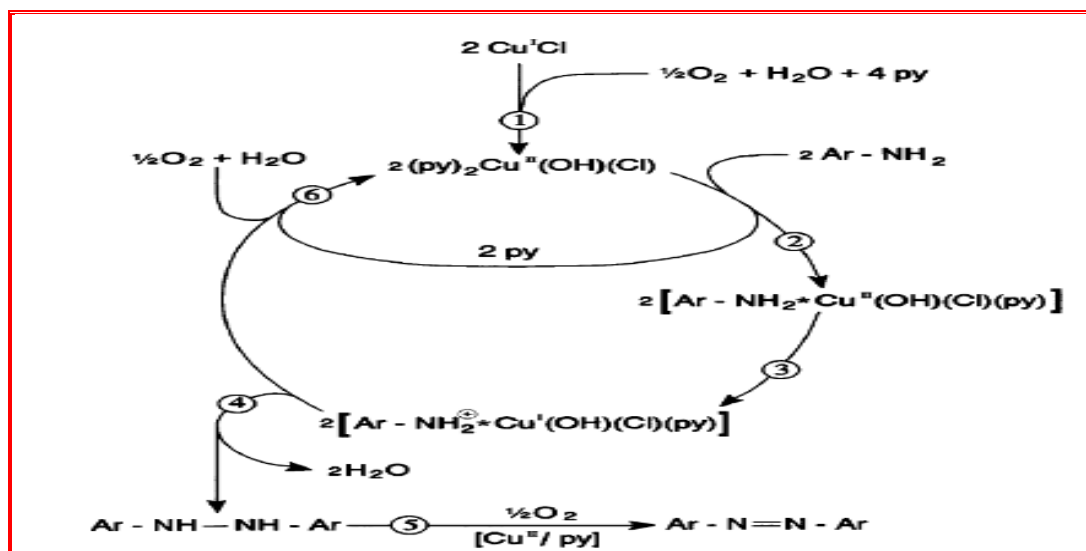


Schéma IV.1 : mécanisme du couplage oxydant de l'aniline à l'azobenzène.

En 1969 Bach et Black [12] ont établi une corrélation entre la basicité de la diamine aromatique primaire par rapport à la pyridine et le taux de polymérisation du couplage oxydatif mesuré par l'absorption de dioxygène (Tableau IV.1).

Tableau IV.1: Relation entre la basicité relative et le taux de consommation de l'oxygène.

Diamine	Basicité relative	Taux de consommation d'oxygène
	1.068	
	1.015	
	0.927	
	0.926	
	0.875	
	0.808	
	0.665	

Le taux de couplage oxydatif augmente avec l'augmentation de la basicité relative de la diamine. Les taux de couplage les plus élevés sont obtenus avec des amines ayant des bases proches de celles de la pyridine. Srinivasan Balasubramanian et coll. [13] ont rapporté la polymérisation de l'acide 2,5-diaminobenzène sulfonique pour donner un polymère azoïque

conjugué à haut poids moléculaire à travers la voie de couplage oxydatif au perborate de sodium / acide borique. L'approche de ce monomère a été sélectionnée à cause de l'augmentation du potentiel d'oxydation du monomère qui réduit la possibilité d'oxydation du cycle aromatique, ce qui réduit considérablement la possibilité de réactions secondaires. Des études récentes ont été développées par Grirrane, Corma et coll. [14], qui ont rapporté une oxydation d'anilines aromatiques à des composés aromatiques azoïques catalysés par des nanoparticules d'or supportées sur le dioxyde de titane (TiO_2) en utilisant O_2 (3-5 bars) comme oxydant à 100 ° C avec des sélectivités élevées et de bons rendements. En 2010 Zhang et Jiao [15], ils ont pu proposer une nouvelle approche des composés azoïques à partir d'anilines facilement disponibles, utilisant un catalyseur de cuivre disponible à peu de frais et commercial et de l'air ou du dioxygène comme oxydant. L'utilisation du dioxygène comme un oxydant idéal a attiré beaucoup d'attention [16, 17]. L'utilisation de la pyridine en tant que ligand était essentielle pour une efficacité élevée dans cette transformation. Récemment, plusieurs méthodes plus efficaces ont été rapportées et une revue récente de Len et coll. [18], a souligné les applications des azobenzènes dans la chimie des glucides. De plus, des agents oxydants tels que (O_2 -KO-Bu, O_2 / CO_3O_4 , peroxydase / H_2O_2 et O_2 / CuCl) [19-22] ont été utilisés stoechiométriquement pour l'oxydation aérobie dans des conditions différentes ou en excès pour synthétiser des azobenzènes à partir d'amines aromatiques. Des polymères contenant le lien azoïque préparés par couplage de sels de bisdiazonium avec des polyphénols [23], par décomposition de sels de bisdiazonium [24] ou leurs précurseurs [25], par extraction d'hydrogène à partir de diamines aromatiques par des radicaux libres [26], et par polycondensation de dérivés d'azobenzène [27], ont été rapporté par Estibaliz Merino [28], en mettant particulièrement l'accent sur les développements les plus récents et leurs aspects mécanistes. En 2012 Hengchang Ma et coll. [29] ont développé la synthèse d'azobenzènes à partir du (diacétoxyiodo) benzène utilisé comme catalyseur. Les systèmes d'oxydation sans métal ont démontré une large tolérance aux substituants, alkyles, halogènes et plusieurs groupes fonctionnels polyvalents, tels que les substituants amino, éthyne et carboxyle qui sont bien compatibles et les produits correspondants peuvent être formés avec d'excellents rendements [30-33]. Dans ce procédé, la formation à plus grande échelle de composés azoïques pourrait également être effectuée avec succès. Il est à noter qu'ils ont utilisé le 3-éthynylbenzénamine comme un partenaire déshydrogénéique transversal, couplé à différentes anilines, fournissant des composés azoïques asymétriques avec des rendements acceptables en une étape. Pauling [34], a décrit le procédé du couplage oxydatif catalysé de la diamine aromatique primaire étant un état de transition pour le transfert d'électrons entre les

composants, une espèce de sphère intérieure liée est souvent plus faible en enthalpie que les composants séparés et un intermédiaire pour le transfert d'électrons entre eux, faisant un don de deux protons et un électron pour former de l'hydrazine. L'hydrazine formée est ensuite oxydée par le complexe de cuivre (II) ou le dioxygène pour générer le composé azoïque correspondant. La réaction globale donnant un polymère azoïque aromatique est illustrée par le schéma suivant:

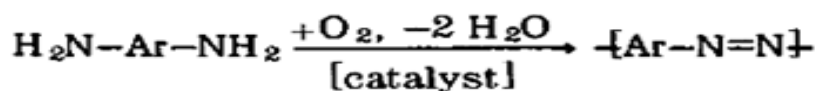


Schéma IV.2: Réaction globale de formation du groupe azo.

Où Ar est un radical bivalent aromatique, hétérocyclique, aromatique-hétérocyclique ou aromatique-aliphatique.

Il est évident que des diamines aromatiques ou hétérocycliques simples ainsi que des diamines avec des structures plutôt complexes peuvent être polymérisées avec succès par voie oxydante. Dans le couplage oxydatif catalysé, le milieu réactionnel est d'une importance critique. Un système de solvant approprié pour cette polymérisation oxydante doit répondre aux exigences suivantes: (a) Il doit être non oxydable par l'oxygène en présence du catalyseur de sorte que les solvants phénoliques, par exemple, sont exclus, et (b) Il ne faut pas interférer avec la formation d'un complexe à base de cuivre-azote catalytiquement actif par déplacement de ligand (ainsi, les solvants acides sont exclus). En raison de ces restrictions assez sévères, le choix des solvants est plutôt limité. La pyridine comme seul solvant dans le couplage oxydant des diamines aromatiques primaires a donné des azopolymères aromatiques ayant des viscosités inertes allant jusqu'à 0.67. On sait que les amines aromatiques primaires se décolorent rapidement en présence d'oxygène. Notre recherche a montré que cette décoloration est due à une réaction lente de l'amine avec une quantité d'oxygène très faible. Cependant, l'intérêt de ce travail est porté sur la démonstration que les liaisons azo sont formées exclusivement par couplage oxydant catalysé de la diamine aromatique et la formation d'un polymère azoïque symétrique sous l'action de la pyridine et de l'oxygène.

IV.1.2. Synthèse et caractérisation du polymère azoïque : Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD)

On prépare le Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD) (figure IV.3), par condensation de 0.2 g (1 mmole) de 4,4'-diaminodiphénylthane dissout dans 20 ml d'éthanol, après solubilité totale on lui ajoute 0.16 ml (2 mmole) de 2- pyridinecarboxaldéhyde utilisée comme base azotée, dilué dans 5ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation et à reflux pendant deux à trois heures en présence de l'oxygène, puis laissé une nuit au repos à température ambiante. Le précipité sous forme de fines aiguilles de couleur jaune clair est obtenu par les traitements habituels (extraction, récupération par filtration sous vide, lavage deux fois par 10ml d'éthanol bouilli) puis recristallisé dans l'éthanol, séché et conservé. Les cristaux résultants ont été soumis à la diffraction des rayons X. Le rendement du produit était pratiquement quantitatif (68.58%), sa température de fusion est $T_f = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

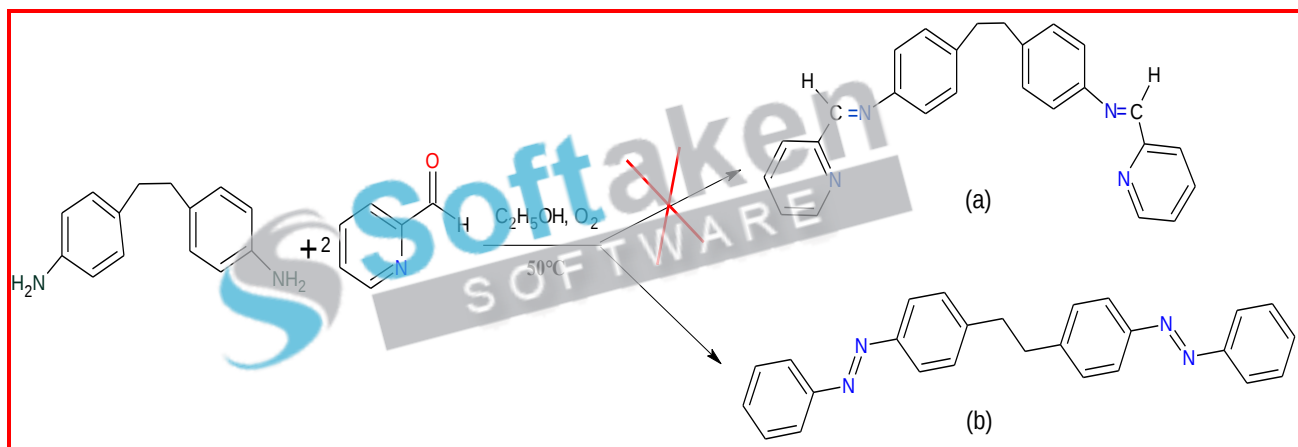


Figure IV.1 : Conditions optimales pour la synthèse du Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD)

D'après les conditions de la réaction de synthèse, on aurait dû avoir la structure d'une base de Schiff (a) mais au lieu de ça, notre produit de départ s'est polymérisé en donnant la structure d'un polymère azoïque (b) en présence de la pyridine qui joue le rôle d'un solvant basique (ou d'un catalyseur) et de l'oxygène comme oxydant.

Le composé préparé est un solide, qui est stable à l'air, soluble dans les solvants organiques polaires communs tels que l'acétonitrile, le DMF, le DMSO et le THF, purifié par recristallisation.

La caractérisation a été faite à partir des résultats d'analyses élémentaires et d'études spectrales (l'infrarouge (IR) et l'UV-vis). La technique de diffraction des rayons X a également été utilisée pour élucider sa structure moléculaire et cristalline ainsi que pour

évaluer son degré de distorsion tétraédrique par rapport à la géométrie plane carrée. Les pourcentages observés pour les éléments carbone, hydrogène et azote de la molécule se sont révélés proches des calculés.

❖ **Analyse élémentaire:**

Calculée (%): C, 77.43; H, 5.93; N, 13.72.

Trouvée (%): C, 79.97; H, 5.67; N, 14.34.

❖ **Spectroscopie IR (KBr):** (figure IV.2)

ν (C—H_{Arom}) = 3051 cm⁻¹ (élongation très faible); ν (C=C Aro) = 1343cm⁻¹ (élongation moyenne);

ν (C—H_{alcane}) = 2980 cm⁻¹ (élongation faible); ν (C—N) = 1467 cm⁻¹ (élongation forte);

ν (N=N_{azo}) = 1583cm⁻¹ (élongation moyenne); ν (Ar—N) = 1143 cm⁻¹ (élongation forte).

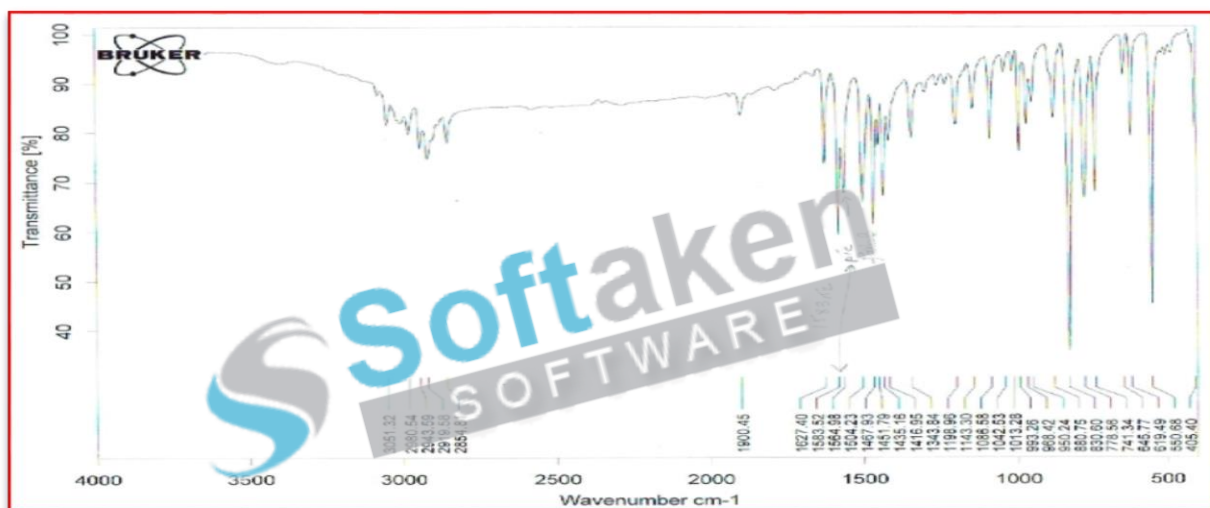
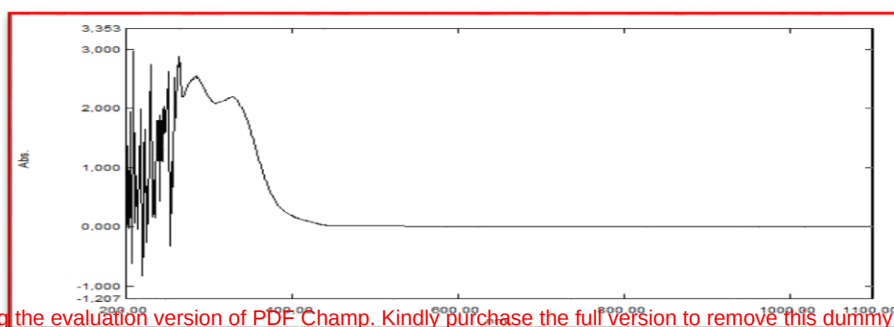


Figure IV.2: Spectre infrarouge du polymère azoïque (PAD).

❖ **Spectrophotométrie UV-vis:** (DMF, (Figure IV.3))

$\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ ($\epsilon = 39.912 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

$\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ nm}$ ($\epsilon = 53.265 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Figure IV.3: Spectre UV-visible du polymère azoïque (PAD).

IV.1.2.1. Discussion des résultats

Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du polymère azoïque a montré des absorptions caractéristiques d'environ 1583 cm^{-1} , attribuées au groupe azoïdale $-N = N-$. Une autre bande à 3051 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement ν (C-H) des anneaux aromatiques. L'élongation moyenne du spectre, observée à 1467 cm^{-1} , peut être attribuée à la vibration d'étirement ν (C-N). Cependant, Les vibrations aromatiques (C = C) sont situées à 1343 , 1042 et 830 cm^{-1} avec d'autres bandes apparentées dans la gamme 1198 , 880 , 741 cm^{-1} [35]. La bande à 1143 cm^{-1} est affectée à la vibration d'étirement ν (Ar-N). En fait, l'apparition de la bande azoïdale à (1450 - 1600 cm^{-1}) par rapport à des valeurs similaires a été rapportée dans la littérature [36, 37], est une preuve de la formation de la molécule avec un groupe azo. Ces données sont en accord avec la structure proposée.

Spectre UV-visible

La bande maximale (λ_{max}) et les absorbances molaires (ϵ) obtenues à partir du spectre électronique dans DMF pour une solution de 10 à 6 M du produit azoïque ont été enregistrées dans la gamme de longueurs d'ondes de 200 à 800 nm . Le spectre montre deux bandes d'absorptions: une bande intense considérée comme principale, $\lambda_{\text{max}} = 326\text{ nm}$ ($\epsilon = 39,912 \times 10^2\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) indiquant un décalage hypsochromique et une bande secondaire à 285 nm ($\epsilon = 53.265 \times 10^2\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), indiquant un décalage bathochromique. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ du groupe azo. En général, la région UV-visible du spectre électronique de ce composé est dominée par les bandes intenses, qui sont affectées à la transition $\pi-\pi^*$ associée à la liaison azoïdale [38].

IV.1.3. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

La **cristallographie** est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire. Elle est en rapport avec des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, les mathématiques, la biophysique, la biologie, la médecine, la science des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

IV.1.3. 1. Rappel sur la diffraction des Rayons X

IV.1.3. 1.1. Diffraction des Rayons X par un cristal et équation de Bragg

Un faisceau de rayons X parallèles tombe sur la surface d'un cristal et pénètre profondément dans le cristal. Les nœuds du réseau cristallin, c'est-à-dire les ions, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les Rayons X sont diffractés. Considérons, l'arrangement cristallin du schéma ci-dessous. Il y a, dans cet arrangement, plusieurs séries de plans contenant un grand nombre d'atomes, ces plans sont appelés plans réticulaires. C'est le cas des plans P_1 , P_2 , P_3 etc..., R_1 , R_2 , R_3 , S_1 , S_2 , S_3 etc.

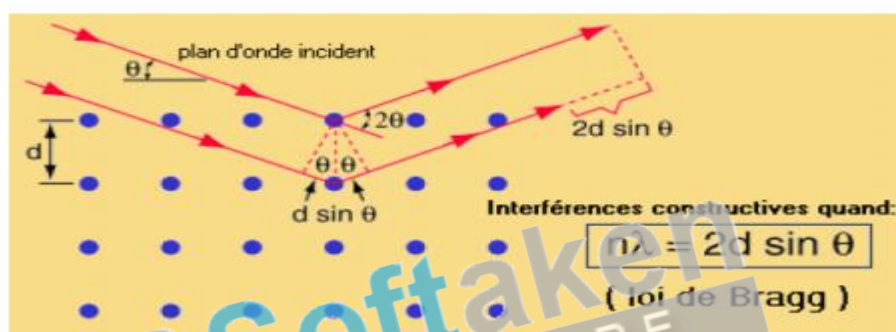


Figure IV.4 : Schéma de la loi de Bragg.

Lorsqu'un rayon X arrive sur un nœud **A** du plan réticulaire P_1 , avec un angle d'incidence i par rapport au plan P_1 , il est renvoyé par ce nœud selon les lois de la réflexion. Le plan réticulaire P_1 se comporte donc comme un plan réflecteur. Il en est de même pour un rayon tombant sur le nœud **B** du plan réticulaire P_2 . Mais le nœud **B** appartient aussi au plan réticulaire R_2 . Il peut réfléchir les rayons lumineux selon une direction telle que le plan R_2 soit la surface réfléchissante. C'est pourquoi on peut observer des rayons X diffractés dans plusieurs directions correspondant aux différents plans réticulaires de l'arrangement cristallin. L'intensité du rayon diffracté dans une direction donnée n'est importante que si le plan réticulaire correspondant contient un grand nombre de nœuds susceptibles de renvoyer les rayons X.

IV.1. 3. 1.2. Condition sur la monocristallinité

Un monocristal ne permet de déterminer la structure que si certaines conditions sont remplies. Un monocristal doit avoir une taille optimale pour qu'il diffracte les rayons X. Le phénomène d'absorption limite la taille du cristal (plus le cristal est gros plus il absorbe les RX). Par ailleurs plus un cristal est petit moins il diffracte (tâches faibles). La taille optimale est

calculée selon la formule suivante :

$$T_{op} = 2/\mu \quad \mu: \text{coefficient d'absorption}$$

Le cristal doit transmettre uniformément la couleur au polariseur avec des contours nets. Un cristal qui ne reflète pas la lumière polarisante peut ne pas diffracter à cause de sa grande absorbance. La forme du cristal importe peu si les conditions précitées ne sont pas satisfaites. Mais une fois que celles-ci sont satisfaites, il est préférable que le cristal ait une forme symétrique (sphérique ou parallélépipédique) à faces identifiables pour faciliter les corrections d'absorption.

IV.1.3.2. Enregistrement des intensités

Les cristaux du composé azoïque ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de 3 à 25.4° (Figure IV.5).



Figure IV.5 : Vue d'ensemble du dispositif.

Les données ont été recueillies à 293 K. Le monocristal en question est de couleur jaune de dimension 0,08 mm x 0,04 mm x 0,04 mm. Le facteur de fusion $R(\text{int})$ est de 0,081. La détermination de la maille a été faite sur 1782 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -27 à 28, k : -5 à 5 et l : -21 à 21). 1083 réflexions avec $I > 2.0 \sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale. La structure a été résolue avec des méthodes directes en utilisant le logiciel SIR-97 et raffinée avec une méthode matricielle à moins de carré sur F^2 à l'aide du logiciel SHELXL-97 [39]. Le paquet MERCURY et ORTEP-3 pour Windows ont été utilisés pour générer la structure moléculaire [40, 41]. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus en utilisant un modèle d'équitation et raffinés isotropiquement avec $CH = 0,93 \text{ \AA}$ et $U(\text{iso}) (H) =$

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

1,2Uq. Une structure cristalline complète a été obtenue en tant que fichiers CIF, y compris des longueurs de liaison et des angles, et des coordonnées atomiques ont été déposées sous forme de données cristallographiques supplémentaires sous le numéro CCDC 760145. Ces données peuvent être obtenues gratuitement à partir du centre de données cristallographiques Cambridge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement du Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphenyle].

Données cristallographiques	
Formule chimique	Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphenyle] (C₂₆H₂₂N₄)
Masse moléculaire	390.48 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C2/c
Paramètres de maille	$a = 24.246 (3) \text{ \AA}$ $b = 4.7572 (2) \text{ \AA}$ $c = 18.007(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.288 (3)^\circ$
Volume	2060.2 (3) $\text{\AA}^3$
Z	4
d_c	1.259 mg. m^{-3}
Coefficient d'absorption	2.077. mm^{-1}
F(000)	824
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Coefficient d'adsorption	0.08 (mm^{-1})
Réflexions mesurées	3277
Réflexions indépendantes	1782 (0.026)
réflexions $I > 2\sigma(I)$	1083
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	3.0 – 25.4°

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

h ; k ; l	-27 ≤ h ≤ 28; -5 ≤ k ≤ 5 -21 ≤ l ≤ 21
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ $wR(F^2)$	0.081 0.286 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1691P)^2 + 1.6518P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
S (GooF); Min, max. resd. Dens. [e/Å ³]	1.05 ; -0.39, 0.39
Réflexions ; Paramètres	1782 ; 137

Les longueurs des liaisons atomiques sélectionnées et les angles de liaison du polymère azoïque (PAD) figurent dans le tableau IV. 3.

Tableau IV.3: Longueur des liaisons sélectionnées (Å) et angles de liaison (°) du polymère azoïque (PAD).

Longueur des liaisons (Å°)		angles de liaison (°)	
C7 -C12	1.374(5)	C12-C7-C8	117.5(3)
C7- C8	1.393(5)	C12-C7-N2	117.6(3)
C7 -N2	1.417(4)	C8-C7-N2	124.9(3)
N2-N3	1.255(4)	N3-N2-C7	119.6(3)
C5-C6	1.323(5)	C5-C6-C1	119.0(4)
C6-C1	1.326(5)	N2-N3-C1	123.4(3)
N3-C1	1.481(5)	C3-C2-C1	119.2(3)
C2-C3	1.377(5)	C7-C12-C11	120.7(3)
C2-C1	1.385(5)	C6-C1-C2	121.8(3)
C12-C11	1.390(5)	C6-C1-N3	115.1(3)
C9-C8	1.370(5)	C2-C1-N3)	123.0(3)
C9-C10	1.376(5)	C8-C9-C10)	122.2(4)
C10-C11	1.375(5)	C11-C10-C9	116.9(3)
C10-C13	1.511(4)	C11-C10-C13)	122.0(3)

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

C3-C4	1.392(6)	C9-C10-C13	121.1(4)
C4-C5	1.369(6)	C10-C11-C12	121.8(3)
C13-C13'	1.526(7)	C2-C3-C4	118.4(4)
		C5-C4-C3	118.4(4)
		C6-C5-C4	123.1(4)
		C10-C13-C13'	112.0(3)
		C9-C8-C7	120.9(4)

IV.1. 3. 3. Description de la structure

Une vue ORTEP de la molécule avec l'étiquetage atomique et ses diagrammes de cellules unitaires est montrée sur la figure IV.6.

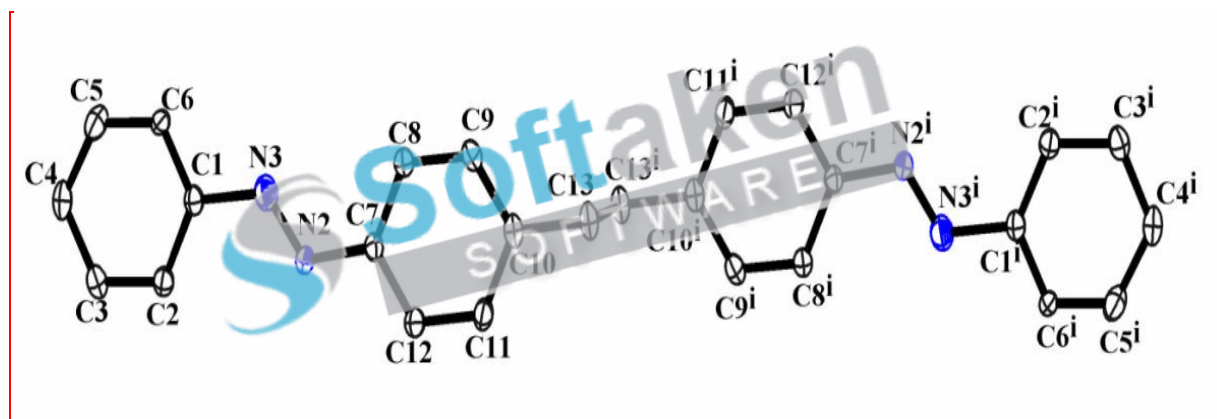


Figure IV. 6: Représentation Ortep du composé azoïque avec le schéma de numérotation adopté.

Les analyses cristallographiques par diffraction aux RX ont révélé que la structure moléculaire est $C_{26}H_{22}N_4$ correspond à un monomère. La structure a été résolue avec succès et convertie dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ avec les dimensions des cellules unitaires $a = 24.246(3) \text{ \AA}$; $b = 4.7572(2) \text{ \AA}$; $c = 18.007(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 97.288(3)^\circ$; $V = 2060.2(3) \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$. Cette molécule se compose de quatre anneaux de benzène et présente une structure symétrique avec deux demi-molécules indépendantes et identiques et le pont d'éthylène de la molécule lie les deux parties. L'emballage selon l'axe b (figures IV.7) montre que les molécules se situent dans des plans parallèles.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Les distances C --- C dans le cycle benzénique varient autour de la valeur de 1.350 Å, et les angles entre les différents atomes de carbone de la bague C --- C --- C varient autour de la valeur principale 120 °. La distance N (3) C (1) [1.48 Å] et N (2) -C (7) [1.41 Å] sont pour une seule liaison. La distance N (3) N (2) (1.25 Å) correspond à une longueur de double liaison comme déjà observée dans des composés similaires [42,43]. Tous les atomes d'hydrogène ont été positionnés géométriquement dans des positions idéales et ont été réintroduits isotropiquement après cela. Les facteurs atomiques ont été prélevés des tableaux internationaux pour la cristallographie aux rayons X [44]. La connexion des molécules dans le réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogène observées du type D—H---A et du type D—H--- π . La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (1939) de l'atome D relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente D—A [45] est incomplet. Plus l'interaction H---A est forte plus l'angle D—H---A est grand [46]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. En l'absence de contrainte stérique, la liaison hydrogène est linéaire; des écarts angulaires sont néanmoins tolérés mais ils réduisent son intensité. L'interaction D—H--- π est la plus faible des liaisons hydrogène [47]. La structure cristalline de la molécule présente des interactions intramoléculaires puisqu'il existe deux liaisons hydrogène intramoléculaires dans l'emballage cristallin. C2-H2 ... N2 ⁽ⁱ⁾ [sym ⁽ⁱ⁾: x, y, z] Avec H2 ... N2 = 2.68 Å et C1-H8 ... N3 ⁽ⁱ⁾ avec H8 ... N3 ⁽ⁱ⁾ = 2.59 Å (Schéma IV.3, Tableau IV.4).

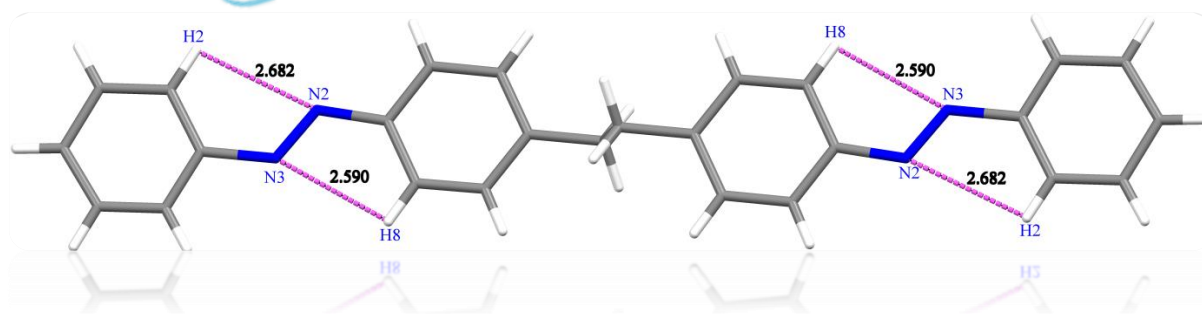


Schéma IV.3: Liaisons hydrogène intramoléculaires de type C—H---N dans la structure cristalline de la molécule.

Tableau IV.4 : Distances (Å) et angles (°) caractérisant les liaisons hydrogène au sein du monomère.

D—H...A	d(D—H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<DHA (°)
C2—H2...N2 ⁽ⁱ⁾	0.930	2.682	2.929	96.01
C8—H8...N3 ⁽ⁱ⁾	0.929	2.590	2.834	95.49

Note: D, donneur; A, accepteur. Codes de symétrie: (i) x, y, z;

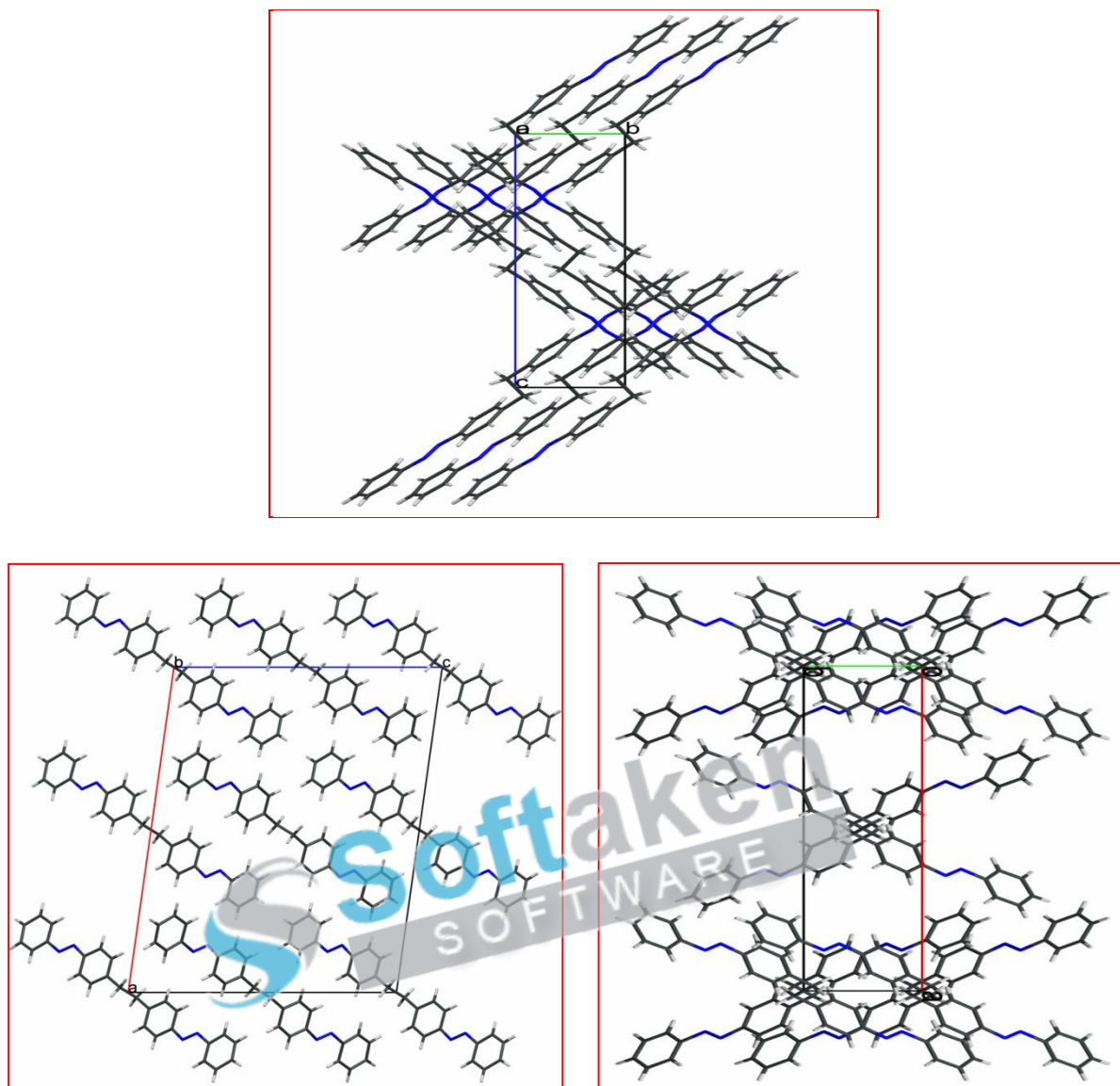


Figure IV. 7: Projection de la structure de la molécule dans la maille suivant les axes a, b et c.

IV.1. 4. Etude électrochimique

Les expériences de la voltampérométrie cyclique ont été effectuées avec un système à trois électrodes, l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux 3mm de diamètre, La contre-électrode est formée d'un fil Ag/AgCl et une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

IV.1. 4.1. Oxydation électrochimique du 4,4'-diaminodiphényléthane

Le voltampérogramme cyclique du 4,4'-diaminodiphényléthane de concentration 5.10^{-3} M dans l'acétonitrile en présence du Tetrabutylammonium Perchlorate (TBAP, 0.1 M), enregistré entre 0 et +1800 mV / ECS sur électrode de carbone vitreux, à une vitesse de balayage de 50 mV/s est donné ci-après :

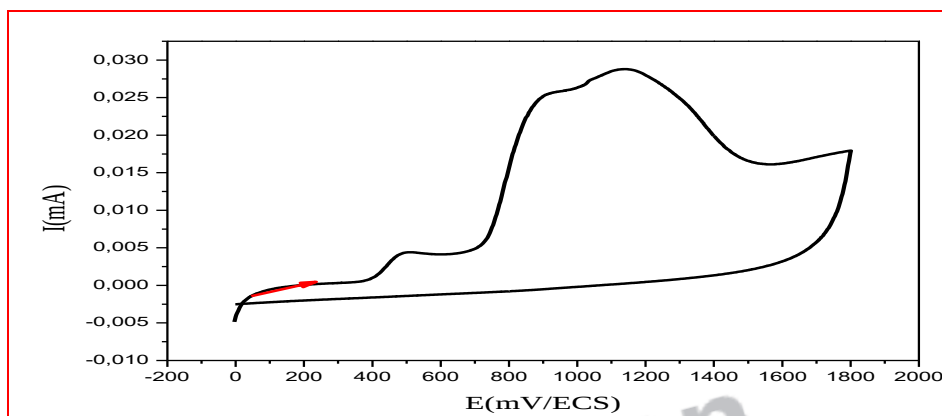


Figure IV.8 : Voltampérogramme cyclique du 4,4'- diaminodiphényléthane (5.10^{-3} M) enregistré dans l'acétonitrile sans l'ajout de la pyridine/TBAP 0,1 M, EA= Ag/AgCl, ER=ECS, ET= (CV, diam. 3 mm), $v=50$ mV/s, 0 à +1800 mV / ECS.

Ce voltampérogramme présente trois pics anodiques situés à +498, +922 et +1142 mV/ECS (Figure IV.8). Le balayage successif entre 0 et +1800 mV/ECS et illustré par la figure ci-dessous:

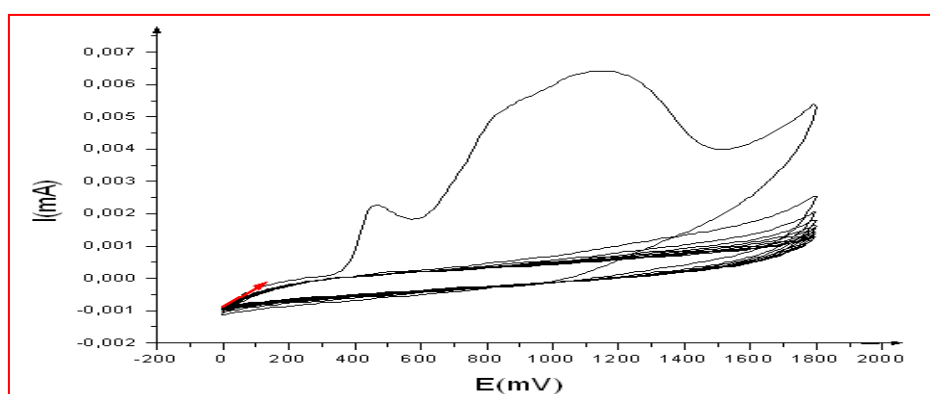


Figure IV.9 : Voltampérogramme cyclique du 4,4'- diaminodiphényléthane (5.10^{-3} M) enregistré dans l'acétonitrile sans l'ajout de la pyridine/TBAP 0,1 M, ET= (CV, diam. 3 mm), $v=50$ mV/s, 0 à +1800 mV / ECS, 10 cycles.

. You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

La première vague correspond à un transfert d'un électron pour donner un radical cation, et la seconde vague, dont le courant limitant est généralement inférieur à celui de la première vague, aboutit à la diffusion. Dans le deuxième balayage, on observe une diminution rapide des intensités des vagues d'oxydation. Ceci suggère le développement d'un phénomène de passivation qui se produit sur la surface de l'électrode comme cela a été décrit par R. S. Nicholson et coll. [48].

L'oxydation électrochimique des diamines aromatiques pour donner à un radical cation stable est plutôt inhabituelle; La stabilité du radical cationique est provoquée par la capacité du groupement amine à stabiliser la charge positive. Wawzonek et McIntyre [49] ont oxydé l'aniline et certains de ses dérivés à l'échelle préparatoire dans l'acétonitrile contenant de la pyridine 0,1 M, avec de faibles rendements (Figure IV.10).

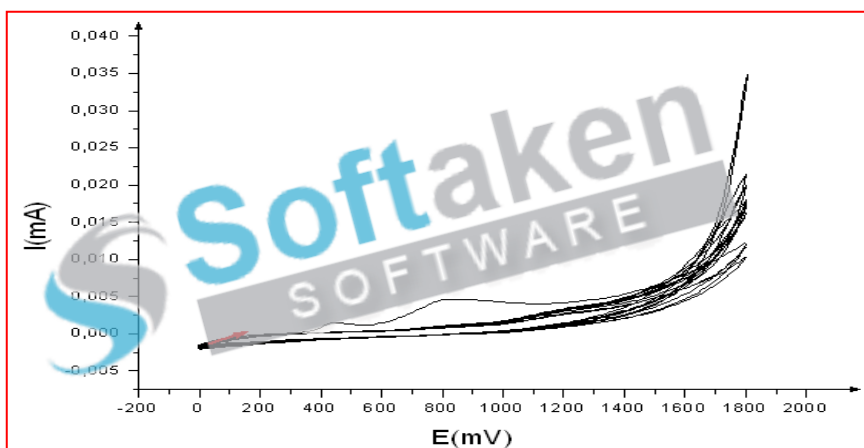


Figure IV.10 : Voltamétrie cyclique à balayages successifs du 4,4'-diaminodiphénylthane enregistré dans l'acétonitrile contenant de la pyridine / TBAP, 0.1M, $ET=$ (CV, diam. 3 mm), $v=50$ mV/s, 0 à +1800 mV / ECS, 10 cycles.

Ce voltampérogramme d'oxydation présente deux vagues anodiques situées à $E_{pa1} = +462$ mV / ECS et $E_{pa2} = +830$ mV / ECS. À mesure que le nombre de balayages augmente, les pics disparaissent complètement et l'intensité du courant tend vers zéro; indiquant la formation d'une couche passivante. Dans cette oxydation, la pyridine sert à convertir rapidement le radical cationique initialement formé en radical et en fonctionnant comme accepteur de proton lors de l'oxydation anodique des premiers produits de couplage formés, ce mécanisme est supporté par le fait que l'hydrazobenzène peut être oxydé anodiquement à l'azobenzène (Schéma IV.4), avec un meilleur rendement que l'aniline [50-54].

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

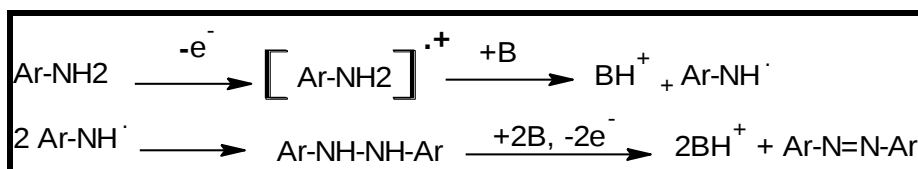


Schéma IV.4 : Voie de réaction suggérée pour l'oxydation du 4,4'-diaminodiphényléthane dans l'acétonitrile contenant de la pyridine.

IV. 2. Etude expérimentale de l'effet inhibiteur d'un nouveau polymère azoïque sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du rôle joué par un composé organique macromoléculaire nouvellement synthétisé, à savoir : Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD), sur l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous avons utilisé des mesures gravimétriques et électrochimiques (stationnaires et transitoires). Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont été également calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur. De plus, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.2.1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

IV.2. 1.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. C'est la méthode la plus précise pour déterminer la vitesse de corrosion des métaux car l'expérimentation est facile à reproduire. Des résultats corroboratifs entre la perte de masse et d'autres techniques ont été rapportés [55-57]. Les échantillons sont immergés dans une solution HCl 1M, sans et avec addition du composé PAD à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6 h d'immersion, à une température de 25°C. La valeur est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Le tableau IV.5 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice $\eta_G(\%)$ calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de l'inhibiteur synthétisé PAD (1×10^{-5} - 1×10^{-3} M), dans la solution acide corrosive. L'étendue du recouvrement de la surface métallique par la molécule inhibitrice peut s'exprimer en fonction du taux de recouvrement (θ) qui représente le degré d'agencement de la molécule inhibitrice sur la surface métallique [58].

Tableau IV.5: Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations après 6h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.

Température (°C)	Concentration (M)	Inhibiteur (PAD)		
		V_{corrG} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η_G (%)	θ
25°C	HCl 1M	0.6936	-	-
	1×10^{-5}	0.0980	85.87	0.86
	$5 \cdot 10^{-5}$	0.0737	89.37	0.89
	1×10^{-4}	0.0720	89.61	0.90
	$5 \cdot 10^{-4}$	0.0677	90.23	0.90
	1×10^{-3}	0.0565	91.85	0.92

La figure IV.11 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice (η_G) et la vitesse de corrosion (V_{CorrG}) de l'acier doux X38 immergé dans HCl 1M pendant 6 heures à 25 °C en fonction de la concentration de l'inhibiteur PAD.

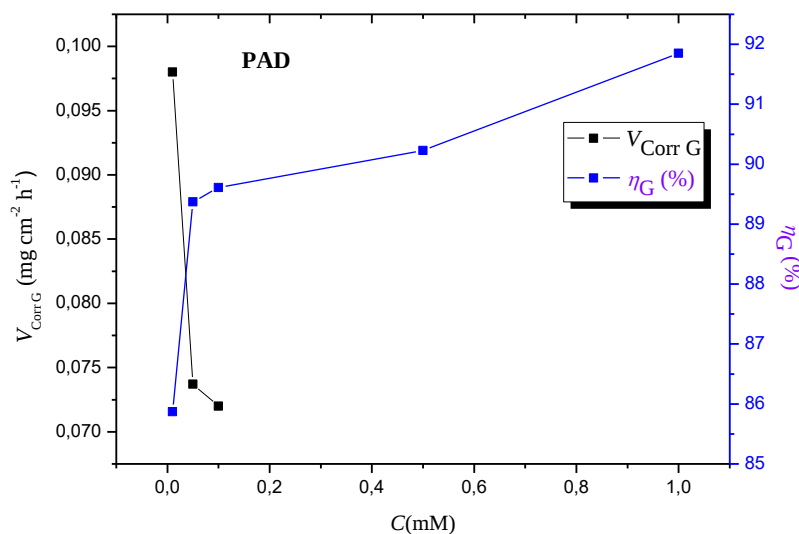


Figure IV.11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice (η_G) et de la vitesse de corrosion ($V_{Corr G}$) en fonction de la concentration en Inhibiteur PAD tracées à partir des mesures gravimétriques.

Les courbes observées en milieu HCl 1M montrent clairement que la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de $0,0565 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour le polymère azoïque (PAD), tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation graduelle et continue de la concentration en inhibiteur.

🔧 Analyse des résultats

Il ressort des données gravimétriques du tableau IV.5:

- L'augmentation progressive de la dose d'inhibiteur diminue les taux de corrosion. Le taux de corrosion le plus bas a été obtenu à $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de l'inhibiteur synthétisé. Les molécules inhibitrices adsorbées à des doses supérieures forment une monocouche sur une surface métallique de fer où les parties organiques (chaînes alkyle) sont agencées pour localiser le milieu et les groupes de tête attachés à la surface métallique, ce qui inhibe la réaction acide métallique dans une large mesure [59, 60].
- Le pouvoir inhibiteur du composé PAD augmente lorsque la concentration en inhibiteur dans la solution corrosive augmente.
- Le pouvoir inhibiteur atteint une valeur maximale égale à 91.85 % à une concentration de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration suggère que cet inhibiteur peut être d'abord adsorbé à la surface et couvrir certains sites de la surface du métal et provoque donc la formation d'une barrière qui réduit la réactivité du métal.

IV.2. 1.2. Etude électrochimique stationnaire

La mesure électrochimique est considérée comme une méthode rapide et efficace qui reflète le processus électrochimique transitoire, de sorte qu'il peut être utilisé pour mesurer la vitesse de corrosion sur place, car à partir de la courbe expérimentale, il est possible d'obtenir des informations importantes sur la cinétique des réactions de corrosion. Les courbes de polarisation de Tafel obtenues en absence et en présence de l'inhibiteur PAD, à différentes concentrations en milieu HCl 1 M à 25°C, sont représentées respectivement sur la figure IV.12. Les valeurs des paramètres électrochimiques : tels que le potentiel de corrosion E_{corr} (mV/SCE), la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$), la pente de Tafel anodique et cathodique ba, bc (mV/dec), le taux de recouvrement θ et l'efficacité inhibitrice η_p (%) sont réunies pour différentes concentrations du polymère synthétisé dans le tableau IV.6.

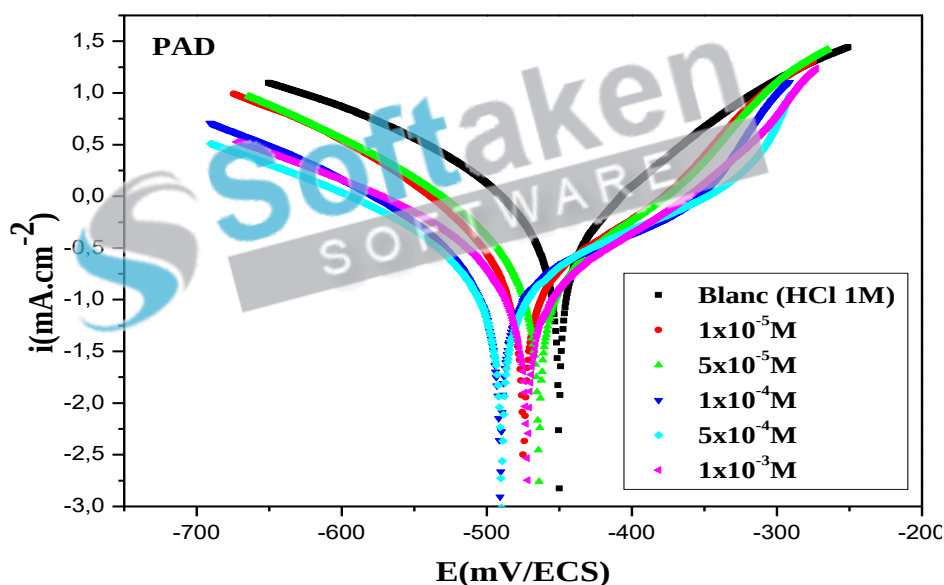


Figure IV.12 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations à 25°C.

Tableau IV.6 : Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir de la branche cathodique des courbes I-E en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations à 25°C.

Inhibiteur	C(M)	E_{corr} (mV/ECS)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	Tafel data I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (ohm)	η_p (%)	θ
Blanc (HCl 1M)	-	-450.1	160.4	225.6	1626.2	18.47	-	-
Polymère azoïque (PAD)	1×10^{-5}	-474.5	194.9	112.4	284.0	118.21	82.5	0.82
	5×10^{-5}	-464.2	134.4	102.7	224.5	110.41	86.19	0.86
	1×10^{-4}	-490.5	291.1	127.9	207.9	158.45	87.21	0.87
	5×10^{-4}	-489.9	225.3	145.5	194.0	178.45	88.06	0.88
	1×10^{-3}	-472.2	132.6	102.5	128.78	164.70	92.08	0.92

Comme le montre la Figure IV.12, les pentes anodiques et cathodiques de Tafel sont modifiées à petite échelle et indépendantes des concentrations d'inhibiteurs. Cela indique que notre inhibiteur agisse comme un inhibiteur d'adsorption, c'est-à-dire qu'il réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction d'évolution de l'hydrogène [61] en bloquant les sites de réaction actifs sur la surface du fer, ou même peuvent filtrer la surface couverte d'une partie de l'électrode; Et donc un moyen de la protéger de l'action de la corrosion [62]. Cet effet est attribué à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites actifs de la surface du fer. Les valeurs du courant et du potentiel de corrosion, des pentes cathodiques et anodiques de Tafel sont obtenues par les régions anodiques et cathodiques des parcelles de Tafel. La densité du courant de corrosion (i_{corr}) peut être obtenue en extrapolant les lignes Tafel sur le potentiel de corrosion et les valeurs d'efficacité d'inhibition η_p (%) ont été calculées. Les lignes cathodiques parallèles suggèrent que l'ajout de l'inhibiteur à la solution 1.0 M HCl ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène et la réduction des ions H^+ à la surface du fer qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Le décalage des valeurs anodiques de la pente Tafel (b_a) peut être dû à l'adsorption des ions Cl^- / ou des molécules

d'inhibiteurs sur la surface du fer [63]. Il est également clair qu'il y a un changement vers la région cathodique dans les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), du fait que $b_a > b_c$. L'étendue de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique en termes de couverture superficielle (θ) a été calculée.

Analyse des résultats

À partir de ces résultats, il apparaît que :

- Les deux réactions anodique et cathodique de la corrosion ont été inhibées par l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur PAD en milieu HCl 1M. Le ralentissement de la réaction cathodique plus marqué que la réaction anodique. Ce qui suggère que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique ainsi que la réaction de décharge cathodique du proton H^+ .
- L'ajout de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations provoque un déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus anodiques.
- Au voisinage de E_{corr} , une diminution sensible de la densité de courant est observée au-delà de 1×10^{-5} M. Ce phénomène suggère la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode.
- L'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation montre qu'elles se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de décharge du proton H^+ est contrôlée par une cinétique d'activation pure.
- L'examen des branches anodiques des courbes de polarisation montre que le mode d'inhibition dépend du potentiel de l'électrode. En effet, pour une surtension supérieure à -250 mV/ECS, la présence de l'inhibiteur PAD ne modifie pas les courbes I-E anodique, ce qui suggère la désorption de l'inhibiteur PAD et par suite la dissolution domine la réaction anodique.
- La diminution marquée de la densité de courant cathodique et à des potentiels plus négatifs que -250 mV/ECS, dans la gamme anodique, montre que l'inhibiteur PAD est de type mixte avec une prédominance cathodique.
- L'inhibiteur est plus efficace à la concentration 1×10^{-3} M et atteint une valeur maximale de 92.08 %.
- L'addition de l'inhibiteur testé affecte la pente de Tafel cathodique (b_c varie) ce qui indique que le mécanisme de la réduction de H^+ est modifié en présence de l'inhibiteur PAD testé.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

IV.2. 1.3. Etude électrochimique transitoire (SIE)

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 est de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation.

Les résultats de cette méthode sont donnés sous forme de diagrammes de Nyquist. Les diagrammes d'impédance de l'acier doux immergé dans la solution corrosive HCl 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations du polymère azoïque (PAD) sont présentés sur la figure IV.13.

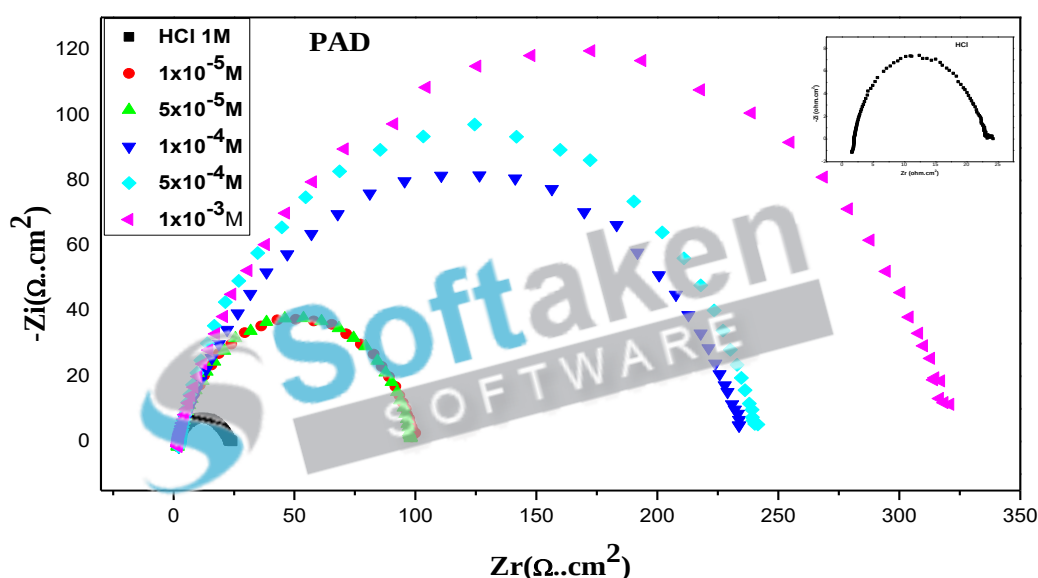


Figure IV.13 : Diagrammes d'impédance électrochimique à circuit ouvert après 30 min d'immersion ; acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations à 25°C.

🔧 Analyse des diagrammes d'impédance

- Ces diagrammes ne sont pas des demi- cercles parfaits; c'est-à-dire non centrés sur l'axe des réels. Ceci peut être attribué à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode qui résulte de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [64-66].
- La présence d'une seule boucle capacitive pour tous les diagrammes d'impédance indique la formation d'une couche protectrice à la surface du métal conduisant à l'inhibition de la

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

corrosion. Cette boucle capacitive est généralement attribuée au processus de transfert de charge électronique sur une surface inhomogène.

Les valeurs des paramètres électrochimiques (résistance de transfert R_{tc} , capacité de la double couche C_{dl} ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$) en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, déduites à partir des diagrammes précédents, sont rassemblées dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'interface acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à différentes concentrations à 25°C.

Inhibiteur	C(M)	R_{tc} (Ωcm^2)	$f_{\max}$ (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\eta_{\text{Imp}}(\%)$	θ
HCl 1M	-	21.63	55.3721	132	-	-
Polymère (PAD)	1×10^{-5}	194.4	10	165	88.87	0.89
	5×10^{-5}	197.52	12.5	130.5	89.04	0.89
	1×10^{-4}	233.5	10	83.98	90.73	0.91
	5×10^{-4}	238.7	7.94	68.13	90.93	0.91
	1×10^{-3}	320.3	7.93	62.58	93.24	0.93

✚ Examen des paramètres électrochimiques :

L'examen du tableau IV.7 montre que :

- Lorsque la concentration de l'inhibiteur PAD augmente dans le milieu corrosif (HCl 1M), R_{tc} augmente conjointement à une diminution de la valeur de la capacité de la double couche. Ces évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'acier et d'autre part une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. En présence de PAD, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 93.24 % à 1×10^{-3} M.

- Le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'augmentation de la concentration de PAD sans affecter ses caractéristiques. Ce comportement signifie que

l'action inhibitrice du polymère est due à son adsorption à la surface métallique, sans modifier le mécanisme de corrosion.

- La capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de PAD. Cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption des molécules organiques de PAD à la surface de l'acier ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité.

- La capacité C_{dl} est donnée par :

$$C_{dl} = \epsilon_r \epsilon_0 S / \delta$$

Où ϵ_0 : permittivité électrique (ou constante diélectrique) du vide ($\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$ F. m⁻¹)

ϵ_r : permittivité électrique relative du film, S : la surface de l'électrode, δ : l'épaisseur de la couche de protection.,

La diminution de C_{dl} résulte donc d'une diminution de la constante diélectrique ϵ_r et / ou une augmentation de l'épaisseur δ de la double couche électrique et suggère que PAD agit par adsorption à la surface de l'acier doux à l'interface métal/solution.

- Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et l'étude gravimétrique.

IV.2. 1.4. Effet de la température

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [67]. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [68].

Afin d'élucider le mécanisme d'inhibition de l'inhibiteur testé, nous avons examiné l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice dans un intervalle de température de 30 à 60 °C. Les résultats obtenus après 2 heures d'immersion sont résumés dans le tableau IV. 8

You are using the evaluation version of PDF-Champ. kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Tableau IV.8. Valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) et d'efficacité inhibitrice η_G (%), en fonction de la température à différentes concentrations (1×10^{-3} M à 5×10^{-5} M) en inhibiteur PAD.

Température (K)	Concentration (M)	Inhibiteur (PAD)	
		V_{corrG} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η_G (%)
303	00	1.023	
	5×10^{-5}	0.1766	82.73
	1×10^{-4}	0.1634	84.02
	5×10^{-4}	0.1062	89.61
	1×10^{-3}	0.0294	91.26
313	00	1.4984	
	5×10^{-5}	0.9711	35.19
	1×10^{-4}	0.7899	47.28
	5×10^{-4}	0.2507	83.26
	1×10^{-3}	0.1897	87.33
323	00	1.7976	
	5×10^{-5}	1.1976	33.46
	1×10^{-4}	1.1072	40.36
	5×10^{-4}	0.3127	82.64
	1×10^{-3}	0.2422	86.52
333	00	3.1329	
	5×10^{-5}	2.1966	29.88
	1×10^{-4}	1.9452	37.91
	5×10^{-4}	0.7024	77.57
	1×10^{-3}	0.4620	85.25

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- la vitesse de corrosion dans la solution HCl 1M seul présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température en présence de l'inhibiteur PAD est largement plus faible que dans le cas du témoin. Ce résultat montre que ce dernier est un meilleur inhibiteur dans l'intervalle de température choisi.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs dans le domaine de température étudié.

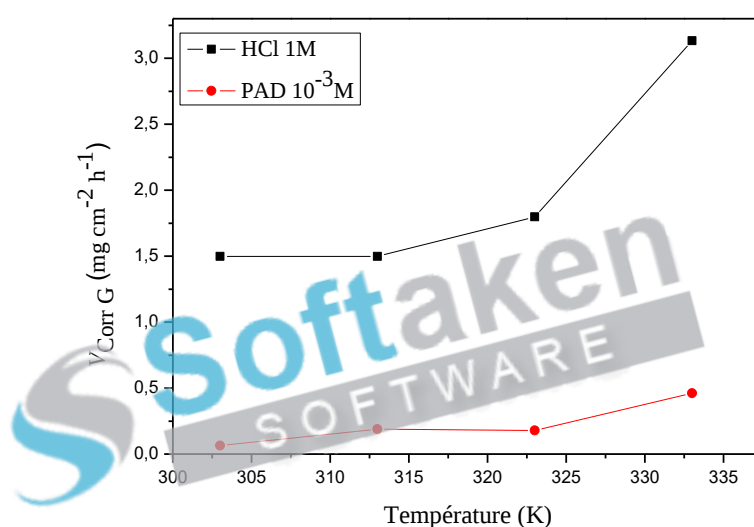


Figure IV.14. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction avec la température en absence et en présence de l'inhibiteur PAD à la concentration optimale 10^{-3} M.

Ces résultats confirment que le polymère azoïque (PAD) s'est avéré un excellent inhibiteur dans la gamme de température étudiée [69].

IV.2. 1.5. Isotherme d'adsorption

Le mécanisme des processus d'inhibition des inhibiteurs de corrosion considérés est principalement l'adsorption. D'une manière générale, des inhibiteurs de corrosion se révèlent protéger la corrosion du fer dans les solutions acides et alcalines en s'adsorbant sur la surface du fer. En outre, le processus d'adsorption dépend de la composition chimique de la molécule, de la température et des potentiels électrochimiques à l'interface métal / solution. Les isothermes d'adsorption décrivent le comportement des molécules inhibitrices et fournissent des informations sur l'interaction des molécules inhibitrices avec la surface de l'électrode [70-71].

72]. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus répandu, celui de Langmuir, sert généralement de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. La valeur du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations du polymère azoïque PAD obtenue par les calculs gravimétriques en milieu HCl 1M à 25 °C a été utilisée pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin, afin de déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption (Figures IV.15, IV.16 et IV.17).

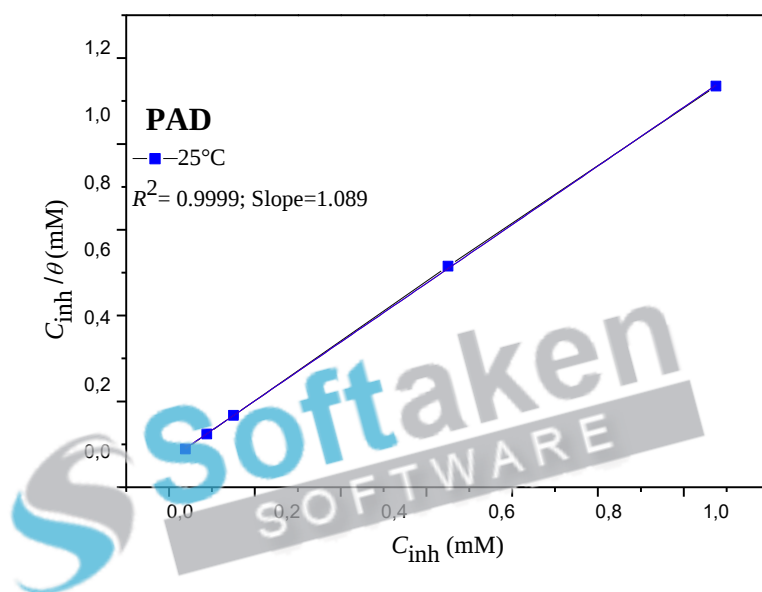


Figure. IV.15 : Isotherme de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations en présence de l'inhibiteur **PAD** à 25 °C.

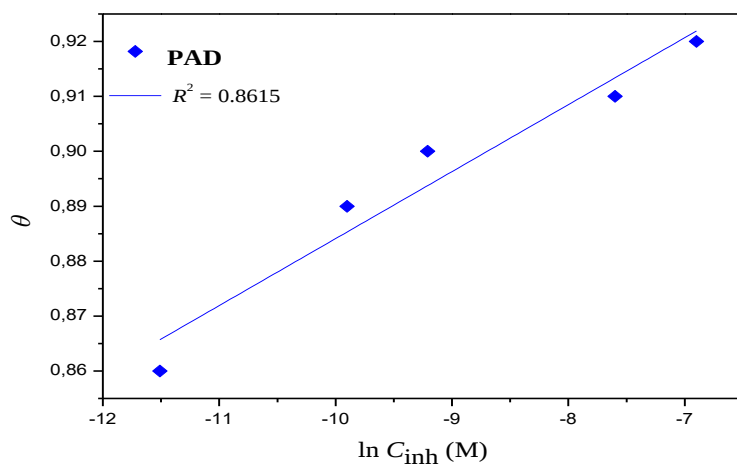


Figure. IV.16 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations en présence de l'inhibiteur **PAD** à 25 °C.

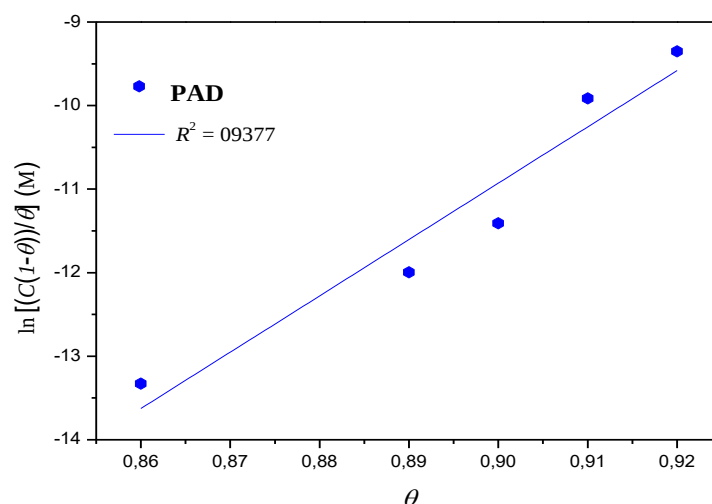


Figure. IV.17. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations en présence de l'inhibiteur **PAD** à 25 °C.

Le tracé de la variation $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur PAD est linéaire (Figure IV.15), indiquant que l'adsorption du produit sur la surface de l'acier X38 en milieu HCl 1M se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir avec une valeur du coefficient de régression (R^2) très proche de 1. Les valeurs de K_{ads} et l'énergie libre ΔG°_{ads} , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir à 25°C sont regroupées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur PAD sur l'acier X38 dans HCl 1M à 25 °C.

Inhibiteur	Température (K)	R^2	La pente	K_{ads}	ΔG_{ads} (KJ/mol)
PAD	298	0.9999	1.089	362.31	-24.55

La présence d'azote et d'oxygène dans les structures organiques rend la formation de la liaison $\pi\pi$ - $d\pi$, résultante du chevauchement des électrons 3d de l'atome de Fe à l'orbite 2p à moitié ou non totalement rempli des atomes d'azote et d'oxygène, ce qui améliore l'adsorption de ces composés sur la surface métallique [73]. La valeur négative de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} voisine de -20 KJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé.

(adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [74,75]. La valeur de ΔG°_{ads} calculée montre que l'adsorption de l'inhibiteur PAD est physique.

IV.2. 1.6. Examen de la surface par MEB

Dans cet examen nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Quanta 200 de la compagnie FEI équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), afin de pouvoir caractériser l'état de surface de l'acier avant et après immersion dans le milieu corrosif. Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier avant immersion et après 6 h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul, et avec addition de l'inhibiteur PAD, (Figure IV.18).

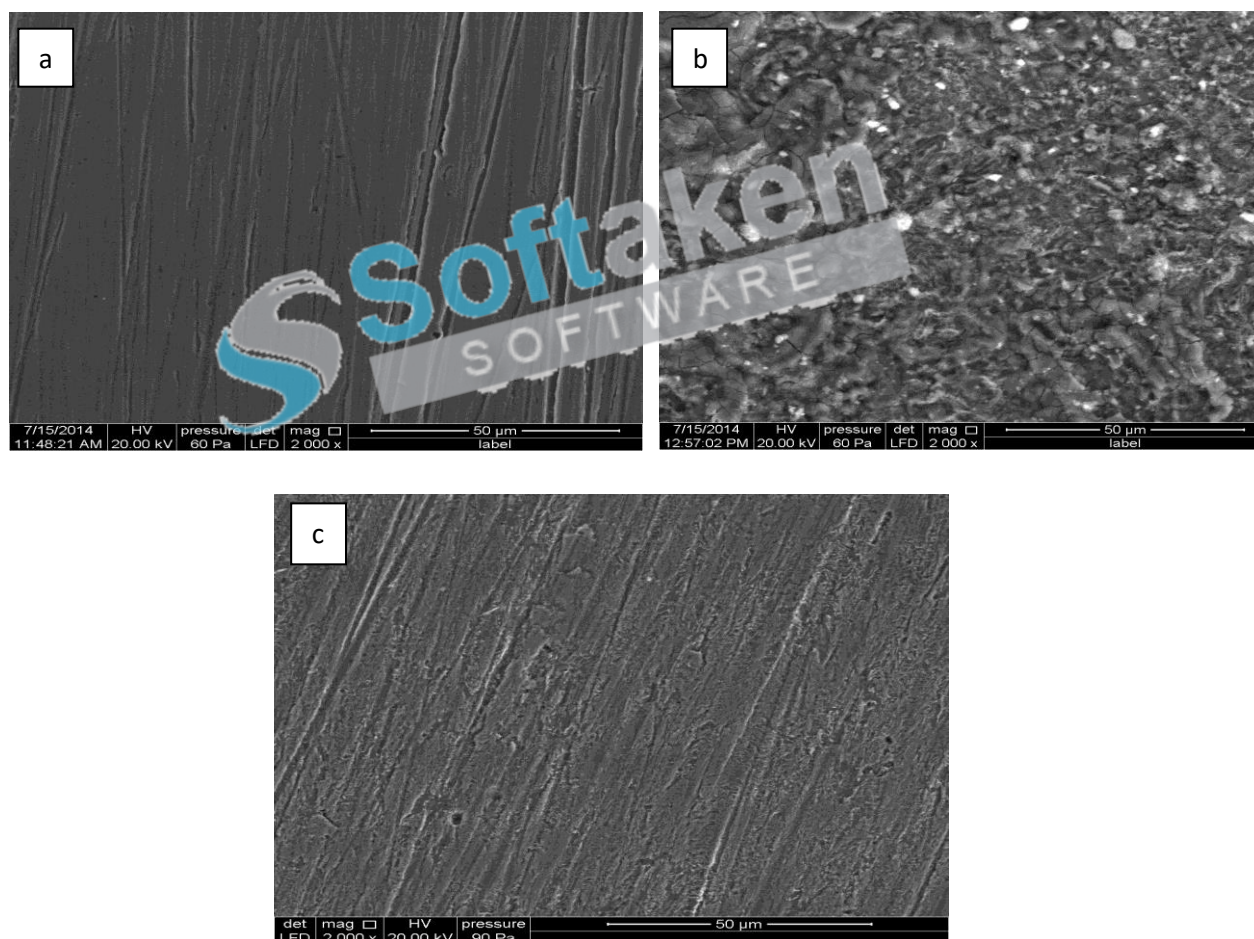


Figure IV.18 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier : (a) avant immersion, (b) après 6 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C, (c) avec addition de PAD après 6 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

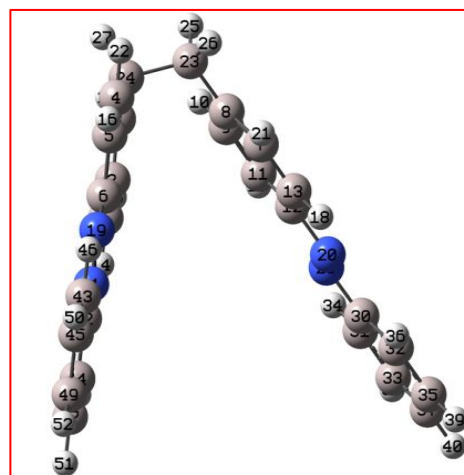
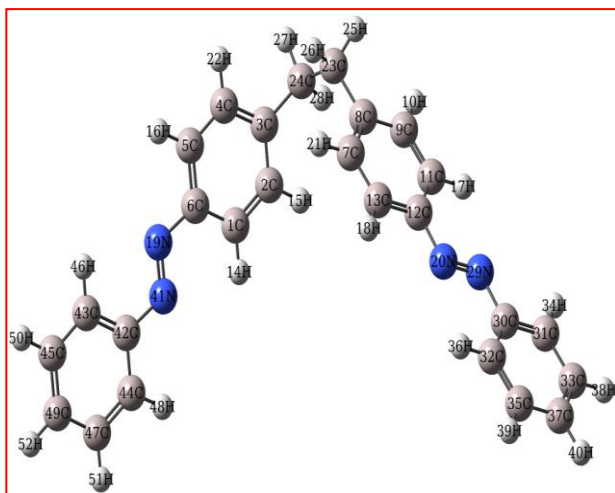
Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque et ceux traités. L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence du composé organique PAD. En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 6h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul (figure IV.18b) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de notre produit (figure IV.18c), nous constatons sur l'image que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant ainsi la surface de l'acier contre l'agression du milieu corrosif.

IV. 2.2. Etude théorique

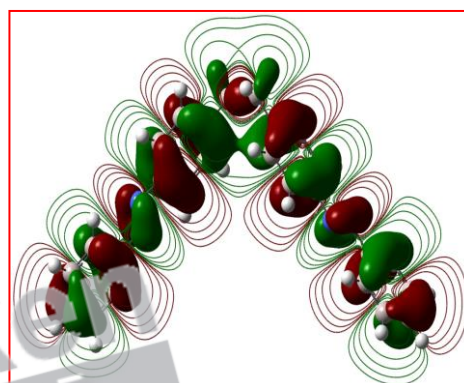
IV. 2.2. 1. Calcul de chimie quantique

Dans notre travail, des calculs chimiques quantiques ont été réalisés afin de soutenir les résultats expérimentaux et obtenir des détails sur l'orbite moléculaire, un puissant outil théorique d'évaluation des inhibiteurs de corrosion. L'optimisation de la géométrie a été réalisée par B3LYP fonctionnelle à l'ensemble de base 6-31G (d, p) [76]. Ce schéma de base a fourni une géométrie précise et des propriétés électroniques d'une large gamme de composés organiques [77]. Récemment, la théorie fonctionnelle de densité (DFT) a été utilisée pour analyser les caractéristiques du mécanisme inhibiteur / surface et pour décrire la nature structurale de l'inhibiteur dans le processus de corrosion [78,79]. La structure moléculaire optimisée et l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et la distribution de densité moléculaire inoccupée la plus faible de l'inhibiteur étudié sont présentées dans la Figure IV.19.

Structure
moléculaire
optimisée



HOMO



LUMO

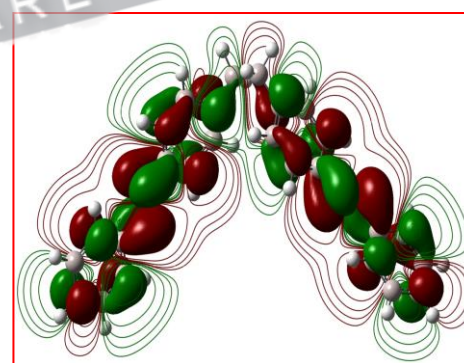
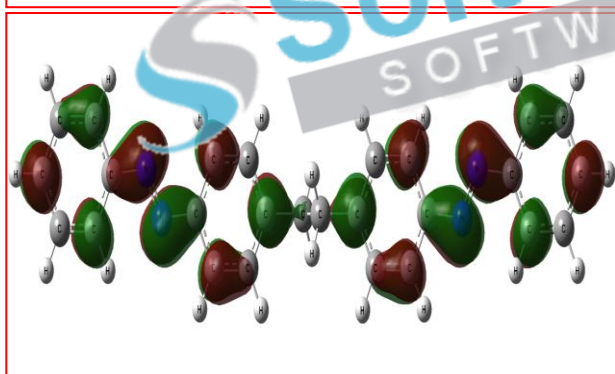


Figure IV.19: Résultats chimiques quantiques du polymère azoïque (PAD), calculés en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d,p).

On peut voir d'après la figure IV.19 que la molécule (**PAD**) présente une structure presque plane. Cette forme de structure moléculaire peut être en faveur de la plus grande zone de contact lorsque la molécule est adsorbée sur la surface de l'acier doux avec un angle presque 0° de contact. Il est clair aussi que l'emplacement de la HOMO dans la molécule du polymère azoïque (**PAD**) est distribué principalement autour des hétéroatomes et des cycles aromatiques, indiquant les sites préférés pour l'attaque électrophile par des cations métalliques.

sur les atomes d'azote [80]. En outre, la densité de la LUMO est située surtout autour des liaisons conjuguées dans l'inhibiteur, ce qui indique que les sites actifs préférés pour accepter des électrons sont principalement situés dans ces régions.

Des paramètres chimiques quantiques importants pour la molécule (PAD) tels que E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie totale (E_{T}), ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), dureté globale (η), mollesse globale (S), électronégativité (χ), fraction d'électrons transférés (ΔN) et le moment dipolaire (μ) ont été calculés et présentés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10: Paramètres chimiques quantiques de la molécule (PAD) calculées à l'aide de l'approche B3LYP / 6-31G (d, p).

Molécule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	μ (D)	E_{T} (a. u.)	AE (eV)	IP (eV)	χ (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	ω	ΔN	η_p (%)
PAD	-6.01	-2.21	3.80	0.0254	-1222.99	2.21	6.01	4.11	1.90	0.526	4.445	0.76	92.08

(η_p %) : mesurée par la méthode de polarisation électrochimique, $1D = 3.33564 \times 10^{-30}$ C m.

$1\text{u.a} = 627.52 \text{ Kcal/mol} = 27.21 \text{ eV}$

D'une manière générale, la HOMO avec une charge importante fonctionne comme un donneur d'électrons puisqu'il a tendance à perdre des électrons. En conséquence, la LUMO agit comme un accepteur d'électrons puisqu'il a des orbitaux vides pour accepter des électrons. Par conséquent, on peut conclure que la plus grande valeur d' E_{HOMO} et la valeur inférieure d' E_{LUMO} facilitent la liaison des inhibiteurs entre le métal et l'inhibiteur. De même, une valeur inférieure de ΔE est associée à une haute réactivité chimique et donc à une forte efficacité d'inhibition. Dans la présente étude, le composé PAD a montré une valeur comparativement élevée d' E_{HOMO} (-6.01eV) et faible valeur d' E_{LUMO} (-2.21eV) signifiant qu'elle possède un don solide (donation) d'électrons ainsi que des tendances d'acceptation d'électrons (rétro-donation) entraînant une forte liaison entre l'inhibiteur et la surface métallique. Le gap énergétique ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) est un paramètre important en fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vis-à-vis de l'adsorption sur la surface métallique. Comme ΔE diminue, la réactivité de la molécule augmente conduisant à une augmentation de l'efficacité d'inhibition de la molécule [81]. En outre, une très faible valeur de ΔE (3.80 eV) de PAD par rapport à la base de Schiff L1 (4.00 eV) et à la base de Schiff L2 (4.04 eV) dans la présente étude a indiqué qu'il était très réactif et qu'il était un bon inhibiteur de corrosion. En outre, une valeur plus basse du moment dipolaire ($\mu = 0.025$ Debye (8.339×10^{-32} Cm)) par rapport au moment

dipolaire de l'eau (1.85 Debye (6.23×10^{-30} Cm)). La dureté (η) et la mollesse globale (S) sont les concepts chimiques de base très importants qui décrivent la réactivité moléculaire. Les molécules dures (atomes ou ions) sont plus résistantes à la déformation éventuelle ou à la polarisation du nuage électronique causée par une perturbation relativement faible des réactions moléculaires [82]. Conformément au principe HSAB, normalement, la molécule ayant le moins de valeur de la dureté globale devrait avoir la plus haute efficacité d'inhibition [83]. Le résultat présenté dans le tableau IV.10 montre que l'inhibiteur PAD a la valeur de dureté la plus basse (1.90 eV), ce qui suggère qu'il possède une capacité de don d'électrons très élevée. L'électronégativité élevée de PAD (4.11 eV) atteint rapidement la péréquation (répartition des charges) et, par conséquent, une faible réactivité est attendue qui, à son tour, indique une faible efficacité d'inhibition. L'indice d'électrophilie, ω , montre la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons. Dans notre étude présente, PAD est l'électrophile le plus puissant par rapport au deux ligands bases de Schiff L1 et L2. Cette constatation a été soutenue par une forte valeur de la mollesse globale (0.526 eV^{-1}). Le nombre d'électrons transférés (ΔN) de l'inhibiteur au fer a également été calculé et tabulé dans le tableau IV.10. Les résultats indiquent que la valeur ΔN du polymère azoïque (PAD) est inférieure comparée à celle des bases de Schiff (L1) et (L2), ce qui est fortement corrélé avec les gains d'efficacité d'inhibition expérimentale obtenus. La distribution de charge de Mulliken (PAD) est présentée dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: Les charges de Mulliken des différents atomes présents dans la molécule PAD.

Charges de Mulliken (PAD)		
1 C -0.058344	17 C 0.133648	34 C -0.095165
2 C -0.139112	18 C -0.132389	35 H 0.096448
3 C 0.133649	19 C -0.139114	36 C -0.104084
4 C -0.132391	20 C -0.078922	37 H 0.108845
5 C -0.078922	21 H 0.083355	38 C -0.073990
6 C 0.236320	22 C -0.058344	39 H 0.090846
7 H 0.109432	23 H 0.084036	40 H 0.091647
8 H 0.084036	24 C 0.236320	41 H 0.089933
9 H 0.083355	25 H 0.097012	42 C 0.237522
10 H 0.097012	26 H 0.109433	43 C -0.080292
11 C -0.242384	27 N -0.306563	44 C -0.059819
12 C -0.242385	28 N -0.306563	45 C -0.095165
13 H 0.109779	29 N -0.306185	46 H 0.096448
14 H 0.108429	30 N -0.306186	47 C -0.104084
15 H 0.109777	31 C 0.237522	48 H 0.108845
16 H 0.108431	32 C -0.080292	49 C -0.073990
	33 C -0.059819	50 H 0.090846
		51 H 0.091647
		52 H 0.089933

L'atome peut facilement faire don de son électron à l'orbite vide du métal si les charges de Mulliken du centre adsorbé deviennent plus négatives [84]. On pourrait facilement observer que l'azote, l'oxygène et certains atomes de carbone ont des densités de charge élevées. Les régions de densité électronique la plus élevée sont généralement les sites auxquels les

électrophiles peuvent attacher. Par conséquent, N, O et certains atomes de C sont les centres actifs, qui ont la plus grande capacité à adhérer à la surface métallique ; (-0.238 e, -0.506e, -0.558 e) pour C11, N15 et O13 en PAD. À l'inverse, certains atomes de carbone portent des charges positives, qui sont souvent des sites où les nucléophiles peuvent s'attacher.

Les résultats de la chimie quantique du polymère azoïque (**PAD**) à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) tels que: la carte du contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken, la surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec un potentiel électrostatique et la distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières (OMF) sont présentées respectivement sur les figures IV.20 et IV.21.

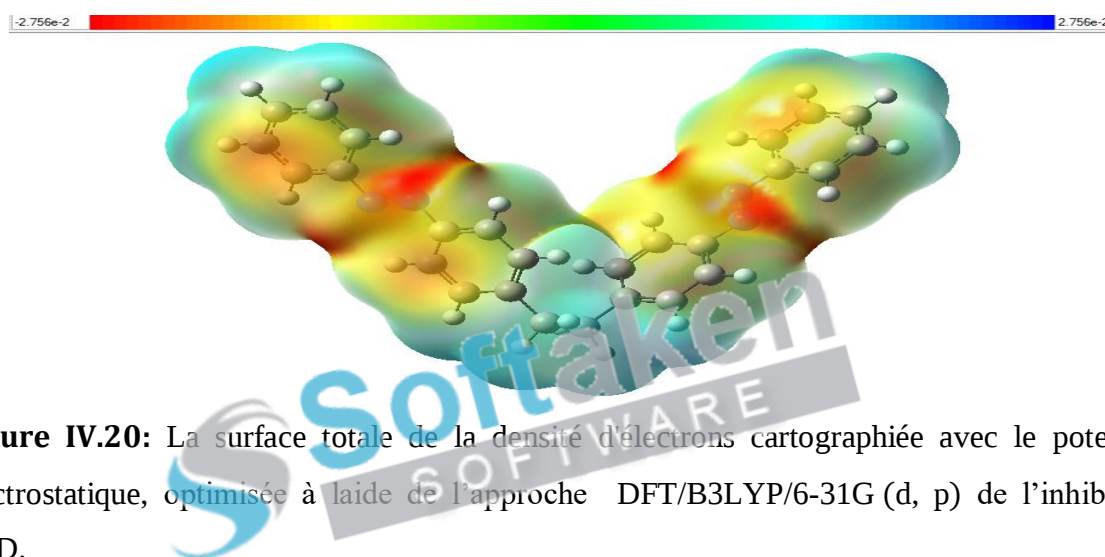


Figure IV.20: La surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec le potentiel électrostatique, optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) de l'inhibiteur PAD.

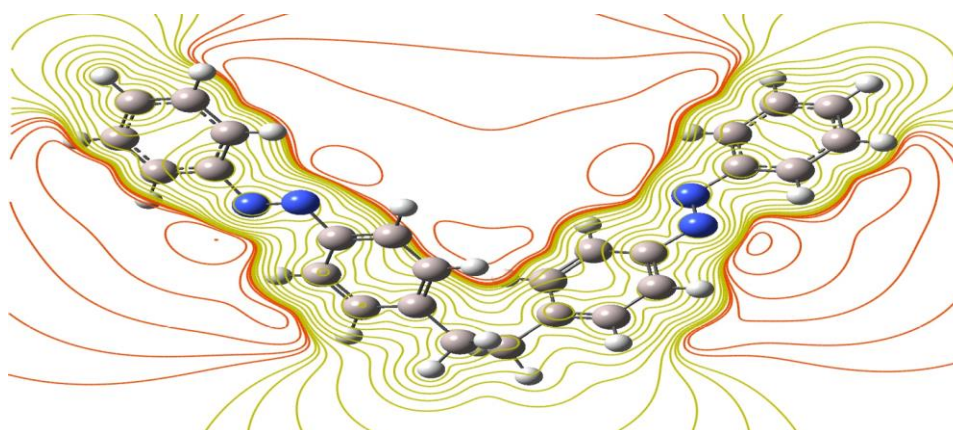


Figure IV.21 : La carte de contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken de l'inhibiteur PAD, optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un diagramme de potentiel statique mappé sur la surface de densité électronique constante et est un descripteur très utile dans la compréhension des sites réactifs d'une molécule [85,86]. Dans la présente étude, le MEP a été

calculé à la géométrie optimisée B3LYP/6-311G (d, p). Différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par différentes couleurs. Comme on peut le voir à partir du PEM de l'inhibiteur du titre (Figures IV.20 et IV.21), la région ayant le potentiel le plus négatif (région codée rouge) est située sur le groupement azo (-N = N-), ce qui indique que c'est le centre majeur pour l'approvisionnement en électrons (la zone préférée pour l'attaque électrophile). Mais il y a également une partie de la distribution de charge négative concentrée sur les doubles liaisons conjuguées et au centre du cycle benzénique. En outre, les régions positives (régions codées bleues) sont concentrées sur les atomes d'hydrogène. Ce résultat signifie que les hétéroatomes sont les sites actifs dans le cas de l'inhibiteur étudié.

IV. 2.2.2. Descripteurs locales

La sélectivité locale d'un inhibiteur de corrosion est mieux analysée au moyen de la fonction condensée de Fukui. Le changement dans la densité électronique est les fonctions nucléophiles $f^+(r)$ et électrophiles $f^-(r)$ de Fukui, qui peuvent être calculées en utilisant l'approximation des différences finies comme suit [87]:

$$f_k^+ = q_{N+1} - q_N$$

$$f_k^- = q_N - q_{N-1}$$

Où q_N , q_{N+1} et q_{N-1} sont la population électronique de l'atome k dans les systèmes neutres, anioniques et cationiques. Les indices de douceur condensée permettant de comparer la réactivité entre des atomes similaires de différentes molécules peuvent être calculés facilement à partir de la relation entre la fonction de Fukui $f(r)$ et la mollesse locale $s(r)$ [88].

$$s(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = f(r)S$$

De cette relation, on peut en déduire que la douceur locale et la fonction de Fukui sont étroitement liées, et qu'elles devraient jouer un rôle important dans le domaine de la réactivité chimique.

Les valeurs des fonctions condensées de Fukui et des mollesses locales pour les attaques nucléophiles et électrophiles du composé PAD (calculées à partir des charges de Mulliken) aux niveaux de théorie DFT, ont été présentées dans les tableaux IV.12 et IV.13 (uniquement pour les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène et de carbone).

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Tableau IV.12: Les charges atomiques de Mulliken, les fonctions condensées de Fukui sur les atomes sélectionnés du polymère azoïque étudié (PAD) Calculées à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d, p).

Atome No	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k°
C6	0.2363	0.2385	0.2514	0.0021	-0.0151	-0.0064
C11	-0.2423	-0.2330	-0.2551	0.0092	0.0127	0.0110
C12	-0.2423	-0.2330	-0.2550	0.0092	0.0127	0.0109
C17	0.1336	0.1219	0.1441	-0.0116	-0.0104	-0.0110
C18	-0.1323	-0.1381	-0.1218	-0.0057	-0.0105	-0.0081
C22	-0.0583	-0.0769	-0.0432	-0.0186	-0.0151	-0.0168
C24	0.2363	0.2385	0.2523	0.0021	-0.0159	-0.0069
C31	0.2375	0.2421	0.2460	0.0046	-0.0085	-0.0019
C42	0.2375	0.2421	0.2461	0.0046	-0.0086	-0.0020
N27	-0.3065	-0.3577	-0.2895	-0.0512	-0.0170	-0.0341
N28	-0.3065	-0.3577	-0.2888	-0.0511	-0.0177	-0.0344
N29	-0.3061	-0.3595	-0.2849	-0.0534	-0.0212	-0.0373
N30	-0.3061	-0.3595	-0.2835	-0.0533	-0.0226	-0.0380

Tableau IV.13: Les paramètres de la mollesse locale sur les atomes sélectionnés du polymère azoïque étudié (PAD) calculés à l'aide de DFT à la méthode B3LYP / 6-31 + G (d,p).

Atome No	$S^+(eV)$	$S^-(eV)$	$S^\circ(eV)$	S^+/S^-	S/S^+
C6	0.0011046	-0.0079426	-0.0033664	-0.1390	-7.1904
C11	0.0048392	0.0066802	0.005786	1.2633	1.3804
C12	0.0048392	0.0066802	0.0057334	1.2633	1.3804
C17	-0.0061016	-0.0054704	-0.005786	1.1153	0.8965
C18	-0.0029982	-0.005523	-0.0042606	0.5428	1.8421
C22	-0.0097836	-0.0079426	-0.0088368	1.2317	0.8118
C24	0.0011046	-0.0083634	-0.0036294	-0.1320	-7.5714
C31	0.0024196	-0.004471	-0.0009994	-0.5411	-1.8478
C42	0.0024196	-0.0045236	-0.001052	-0.5348	-1.8695
N27	-0.0269312	-0.008942	-0.0179366	3.0117	0.3320
N28	-0.0268786	-0.0093102	-0.0180944	2.8870	0.3463
N29	-0.0280884	-0.0111512	-0.0196198	2.5188	0.3970
N30	-0.0280358	-0.0118876	-0.019988	2.3584	0.4240

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

Analyse des résultats

A partir des résultats obtenus, on note la présence de valeurs négatives de la fonction de Fukui. Il est possible d'observer à partir du tableau IV.12 que les valeurs N (27), N (28), N (29) et N (30) attribuées à PAD sont les sites les plus susceptibles pour les attaques électrophiles. Ces sites présentent les valeurs les plus élevées de f_K^- , par exemple: -0.0170 pour N (27), -0.0177 pour N (28), -0.0212 pour N (29), -0.0226 pour N (30). D'autre part, les atomes N (27), N (28), N (29) et N (30), sont les sites les plus sensibles pour les attaques nucléophiles. Ces sites ont les valeurs les plus élevées de f_K^+ , par exemple, -0.0512 pour N (27), -0.0511 pour N (28), -0.0534 pour N (29), -0.0533 pour N (30). Les similarités observées dans les sites suggèrent le même mécanisme d'inhibition. On peut également conclure de ces résultats que la liaison azo est le site responsable de l'attaque nucléophile. Il convient de noter que l'atome d'azote a de grandes valeurs de f_K° sur le site, indiquant que l'azote a une grande disponibilité pour une attaque radicalaire [89]. On note aussi que la mollesse locale contient des informations sur la sélectivité d'un site moléculaire par rapport à un partenaire de réaction. Ce descripteur est donc idéal pour comparer la sélectivité de différentes molécules. Les valeurs calculées de S^+ et S^- sont présentées dans le tableau IV.13. À partir des résultats obtenus, les sites d'attaque électrophile et nucléophile sont légèrement similaires [90].

IV.3. Activité biologique du polymère azoïque par la méthode de diffusion de disque

Les polymères azoïques constituent la classe la plus importante et la plus polyvalente. De plus, ils ont une variété d'activités biologiques intéressantes. L'importance médicale de ces composés est bien connue pour leurs propriétés antibiotiques, antifongiques et anti-VIH. D'autre part, ils présentent un certain danger pour la santé et l'environnement en raison de la mutagénicité et de la cancérogénicité [91]. Cependant, un fait inévitable qui erre encore dans l'esprit des chercheurs est que les matières textiles subissent une dégradation biologique et il semble qu'environ 40% des dommages soient dus à l'effet des microorganismes. L'action bactérienne entraîne une résistance mécanique réduite d'un matériau, un changement de couleur, des taches et une odeur obsolète. Par conséquent, il devient essentiel de fabriquer de nouveaux composés azoïques qui pourraient combattre ce problème et prolonger la durée de vie de ces matériaux et éviter tout dommage causé par la dégradation biologique. Une littérature antérieure montre que l'incorporation d'une liaison azoïdale dans un composé aromatique a entraîné des propriétés antibactériennes améliorées du composé dans son

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

ensemble (Khedr, Gaber et Abd El-Zaher, 2011; Nikhil, Pratik et Manoj, 2011; Swati, Karnawat, Sharma et Verma, 2011) [92-94]. De plus, en plus d'agir comme colorants et agents anti-bactériens, ces composés azoïques synthétiques sont maintenant un ingrédient important dans plusieurs des tests médicaux. Les colorants occupent une partie intégrante de la microbiologie (Wainwright, 2001) [95]. Ceux-ci sont utilisés pour rendre les micro-organismes nettement visibles et les différencier. En outre, les composés azoïques trouvent des applications biologiques en médecine comme antitumorale (Farghaly et Abdallah, 2008) [96], anti-diabétiques (Garg et Prakash, 1972) [97], antiseptiques (Browning, Cohen, Ellingworth et Gulbransen, 1926) [98], anti-inflammatoires. Les composés, en tant que médicaments hypnotiques pour le système nerveux (Seferoğlu et Ertan, 2008) et de nombreuses propriétés chimiothérapeutiques utiles (Bae, Freeman et El-Shafei, 2003; Thakor, Patel, Patel et Patel, 2007; Swati et coll., 2011) [94, 99-101]. Certains des composés de colorants azoïques sont connus pour agir de manière spécifique au site pour l'administration de médicaments dans le côlon pour lutter contre des maladies telles que la colite et le syndrome du côlon irritable (Mooter, Maris, Samyn, Augustijns et Kinget, 1997) [102].

La présente étude porte sur la possibilité de développer un nouveau composé azoïque présentant une activité biologique.

IV.3.1. Résultat de l'antibiogramme (diamètres des zones d'inhibition du composé préparé (PAD) sur les différentes souches bactériennes et fongiques utilisées)

Les tests antibactériens et antifongiques du polymère azoïque (PAD) nouvellement synthétisé ont été réalisés en utilisant la méthode de diffusion agar d'écrit par Bindu et coll. [103], visant à tester la sensibilité de plusieurs souches bactérienne et fongiques [104]. Le principe de la méthode consiste à placer la culture de la bactérie ou du champignon en présence du réactif à tester (produit synthétisé dans notre cas) et à observer les conséquences sur le développement et la survie de celle-ci. Le produit synthétisé (PAD) a été testé *in vitro*, vis-à-vis de treize souches bactériennes référentielles et trois souches fongiques (Tableau 1, partie annexes A.6). Ceci pour mettre en évidence son pouvoir inhibiteur vis-à-vis des germes pathogènes pour l'homme. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14 : Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne et fongique induite par le polymère azoïque (PAD).

Produits synthétisés	Diamètres des zones d'inhibition (mm)															
	Activité antibactérienne														Antifongique	
	Bactérie à Gram Positif				Bactérie à Gram négatif										Champignons	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus megaterium</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Streptococcus sp.</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Proteus mirabilis</i>	<i>Morganella sp.</i>	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>	<i>Enterobacter cloacae OX⁺</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Candida albicans</i>
Gentamicine	30	30	31	28	20	32	25	22	20	20	23	23	20	-	-	-
Amoxicilline	17	19	18	15	21	21	24	20	12	24	25	14	22	-	-	-
Cefoxitine	25	20	20	23	24	25	22	20	27	25	22	23	23	-	-	-
PAD	15	-	16	-	-	15	08	12	17	12	-	-	-	13	13	-

- : Absence de zone d'inhibition, : Très bonne activité

Il est clair d'après le tableau IV.14, qu'il y a une grande variabilité dans les résultats obtenus et les bactéries Gram positives étaient moins sensibles au composé analysé par rapport aux bactéries Gram négatives. Les diamètres des zones d'inhibition sont compris entre 08 et 17 mm sur milieu MH (Figure IV.22). Le polymère azoïque a montré une meilleure activité inhibitrice envers la croissance de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* et *Morganella sp.* (Diamètres des zones d'inhibition de 15 à 17 mm, sont inférieurs à ceux provoqués par les 3 antibiotiques), alors qu'il n'a donné aucun effet sur *Bacillus megaterium*, *Streptococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter cloacae OX⁺* et *Salmonella typhimurium*. En revanche, les autres espèces de *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis* et *Stenotrophomonas maltophilia* ont été inhibées

avec une zone de diamètre allant de 8 à 12 mm. Le dépistage préliminaire de l'activité antifongique contre trois espèces différentes montre la spécificité et la sélectivité du composé. Le composé azoïque inhibe les espèces d'*Aspergillus* (13 mm) mais pas *Candida albicans* (Figure IV.23).

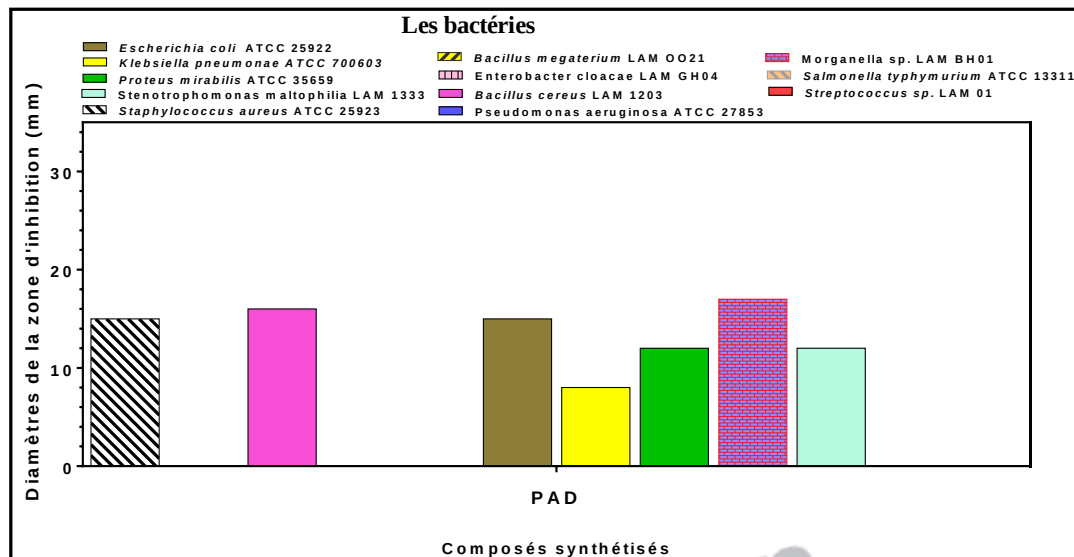


Figure IV.22: Diamètre (mm) des zones d'inhibition de la croissance de treize souches bactériennes. Culture réalisée en présence du polymère azoïque (PAD).

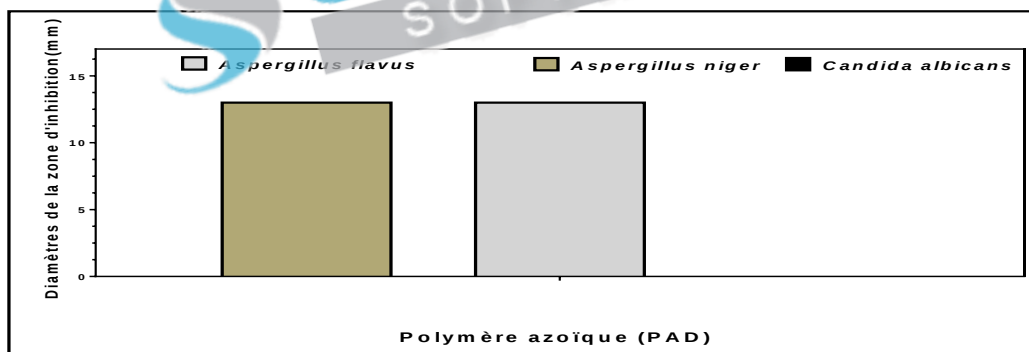


Figure IV.23: Activité antifongique du composé synthétisé (PAD) contre *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* et *Candida albicans*.

En faisant une comparaison de l'étude biologique des deux bases de Schiff (L1) et (L2) et celle du polymère azoïque (PAD), il en ressort : que seule *Stenotrophomonas maltophilia* a montré une importante sensibilité envers tous les composés testés. Le composé (PAD) a montré une activité inhibitrice envers la croissance de *Staphylococcus aureus* et *Bacillus cereus*. En outre, *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus sp* n'étaient pas sensibles aux deux ligands bases de Schiff (Figure IV.24).

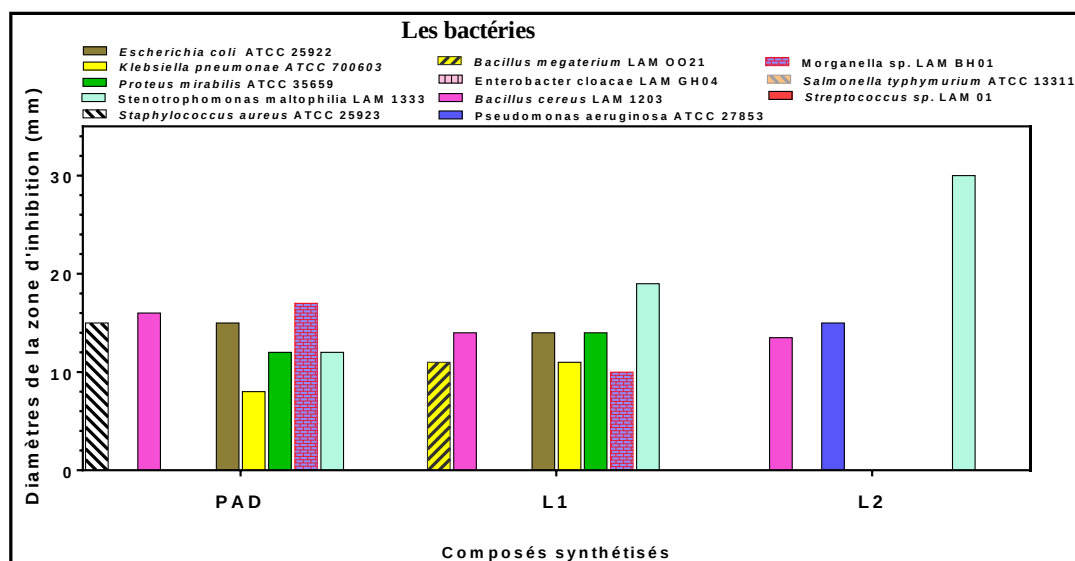


Figure V.24 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition des composés synthétisés L1, L2 et PAD avec différents micro-organismes (bactéries).

IV.4. Conclusion

Dans le présent travail, le Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] a été synthétisé par le couplage oxydant des diamines aromatiques primaires en présence de :

- La pyridine qui est un composant de catalyseur prédominant en raison de sa plus grande basicité.
- L'oxygène moléculaire comme oxydant.

L'inhibition de la corrosion du fer a été étudié dans la solution HCl 1.0 M avec et sans addition de diverses concentrations du polymère azoïque synthétisé (PAD), en utilisant des mesures électrochimiques et gravimétriques. Nous pouvons conclure que:

- L'étude gravimétrique a montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 91.85 % pour 10^{-3} M.
- L'étude électrochimique a montré que l'addition de l'inhibiteur entraîne une diminution des densités des courants cathodiques avec déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques, ce qui met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur PAD avec une prédominance cathodique.
- L'étude de l'influence de température sur la cinétique de la corrosion nous a permis la compréhension du mode d'action de l'inhibiteur. En effet ce composé agit par simple

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

adsorption physique à la surface du métal bloquant ainsi les sites actifs et par suite diminuent les courants de corrosion.

- Le polymère azoïque est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide. Cela est confirmé par les trois méthodes utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice.

Des testes bactériologiques et fongiques ont été établis sur le Poly [1.1'-bis (1-azobenzyl) diphényle] (PAD) par la méthode des disques en milieu solide vis-à-vis de treize bactéries et trois levures.

- L'ensemble des résultats ont montré que le polymère azoïque a montré une activité inhibitrice envers la croissance de *Staphylococcus aureus* (15mm), *Bacillus cereus* (16mm), *Morganella* (17mm), *Proteus mirabilis* (12mm), *Klebsiella pneumoniae* (8mm) et *Escherichia coli* (15mm), alors qu'il était inactif contre *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium* et *Entericacter species*. Le dépistage préliminaire de l'activité antifongique contre trois espèces différentes a montré une certaine sensibilité vis-à-vis des espèces d'*Aspergillus* (13 mm) mais pas *Candida albicans*.

Références bibliographiques

- [1] S.W. Shalaby, Y. Ikada, R. Langer, J. Williams, editors. Polymers of biological and biomedical significance. American Chemical Society: Washington, DC. ACS symposium series. 540 (1994) 6156.
- [2] K.E. Gonsalves, P.M. Mungara. *Trends Polym Sci.* 4 (1996) 25-31.
- [3] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706-723.
- [4] W. H. Hunter, A. O. Olson, E. A. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 1761-1771.
- [5] D. Staffin, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3632-3634.
- [6] A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, *J. Am. Chem. SOC.* 81 (1959) 6335-6336.
- [7] A. S. Hay, *United States Patent 3294760.* (1966).
- [8] A. A. Berlin, B. L. Liogon'kii, V. P. Parini, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1964) 705
- [9] B. Franck, G. Blaschke, G. Schlingloff, *Angew. Chem.* 75 (1963) 957-965.

- [10] A. P. Terent'ev, Y.D. Mogilyanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 103 (1955) 91. *Zh. Obshch. Khim.* 31 (1961) 326.
- [11] H.C. Bach, *Polymer Preprints of Amer. chem. Soc.* 7 (1966) 576-581.
- [12] H. C. Bach, W. B. Black, *J. Polym. Sci. C* 22 (1969) 799-811.
- [13] S. Balasubramanian, J. Kim, D.Y. Kim, J. Kumar, S. K. Tripathy, Technical Report No. 96-01, University of Massachusetts, Lowell (1996).
- [14] A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Science*. 322 (2008) 1661-1664.
- [15] C. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem.* 122 (2010) 6310-6313.
- [16] A. E. King, T. C. Brunold, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5044-5045.
- [17] Y. Wei, H. Zhao, J. Kan, W. Su, M. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2522-2523.
- [18] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron*. 65 (2009) 10105-10123.
- [19] L. Horner, J. Dehnert, *Chem. Ber.* 96 (1963) 786-797.
- [20] J.S. Belew, C. Garza, J.W. Mathieson, *J. Chem. Soc.* (1970) 634-635.
- [21] G.M.K. Hughes, B.C. Saunders, *J. Chem. Soc.* (1954) 4630-4634.
- [22] K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32 (1959) 777-780.
- [23] J. Merrington, M. James, M. Bradley, *Chem. Commun.* 2 (2002) 140-141.
- [24] K. Haghbeen, E. W. Tan, *J. Org. Chem.* 63(1998) 4503-4505.
- [25] J. Y. Kim, G. Kim, C. R. Kim, S. H. Lee, J. H. Lee, J. S. Kim, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 1933-1937.
- [26] C. F. Billera, T. B. Dunn, D. A. Barry, P. S. Engel, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 9763-9768.
- [27] S. Farhadi, P. Zaringhadam, R. Z. Sahamieh, *Acta Chim. Slov.* 54 (2007) 647-653.
- [28] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3835-3853.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [29] M. Hengchang, L. Wenfeng, W. Jian, X. Guanghai, G. Yuan, Q. Chunxuan, F. Yunpeng, L. Xiufang, B. Zhikang, C. Wei, S. Qiangsheng, V. Caraus, W. Feng, L. Ziqiang, *Tetrahedron*. 68 (2012) 8358 - 8366.
- [30] S.X. Wang, R.C. Advincula, *Org. Lett.* **3** (2001) 3831-3834.
- [31] H. Ma, W. Li, J. Wang, G. Xiao, Y. Gong, C. Qi, Y. Feng, X. Li, Z. Bao, W. Cao, Q. Sun, C. Veaceslav, F. Wang, Z. Lei, *Tetrahedron*. 68 (2012) 8358-8366.
- [32] D.Z. Mijin, M. Baghbanzadeh, C. Reidlinger, C.O. Kappe, *Dyes Pigments*. 85 (2010) 73-78.
- [33] E. Drug, M. Gozin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13784-13785.
- [34] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 3225-3237.
- [35] S.L. Hoening, Basic Training in Chemistry, *Kluwer Academic publishers* (2002).
- [36] R.M. Silverstein, Webster, F.X. Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley and sons. Inc, 7th P ed (2005).
- [37] S. Chattopadhyay, M.S. Ray, S. Chaudhuri, *Inorganica Chimica Acta*. 359 (2006) 1367–1375.
- [38] G. Katarzyna, Z. Bartosz, A. Andrzej, S. Doman, E. Krzysztof, *Acta Cryst.* 69 (2013) 1607.
- [39] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Programme de la résolution des structures cristallines, Université de Göttingen, Germany (1997).
- [40] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 389–397.
- [41] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565–565.
- [42] G.R. Desiraju, *Acc Chem Res.* 29 (1996) 441-449.
- [43] K. Gajda, B. Zarychta, K. Kopka, Z. Daszkiewicz, K. Ejsmont, *Acta Cryst.* **C70** (2014) 987-991.
- [44] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed Dunod, Paris (1997).
- [45] L.N. Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, NY (1939).

- [46] G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* 35 (2013) 1711–1713.
- [47] S. Goswami, V.K. Gupta, D.I. Brahmabhatt, U.R. Pandya, *J. Chem. Crystallogr.* 37 (2007) 213–217.
- [48] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706-723.
- [49] S. Wawzonek, T. W. McIntyre, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1350-1357.
- [50] M. Cariou, T. Douadi, J.Simonet, *Bull Soc Chem Fr.* 133 (1996) 597-610.
- [51] P. P. Gili, M.G. M. Reyes, P. M. Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. Guedes, D. Silva, M.A.N.D.A. Lemos, A.J.L. Pombiero, *Inorg. Chim. Acta.* 244 (1996) 25-36.
- [52] H. Lund, *Electrochimica Acta.* 52 (2006) 272.
- [53] G. Cauquis, M.Genies, *Tetrahedron Letters.* (1970) 3403-3405.
- [54] M.R. Nateghi, M.H. Mosslemine, H. Hadjimohammadi, *Reactive and Functional Polymers.* 64 (2 (2005) 103-109.
- [55] M.M. El-Naggar, *Corrosion Science.* 49 (2007) 2226-2236.
- [56] S.A. Umoren, E.E. Ebenso, *Materials Chemistry and Physics.* 106 (2007) 387-393.
- [57] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1279 - 1291.
- [58] V.B. Fainerman, S.V. Lylyk, E.V. Aksenenko, A.V. Makievski, J.T. Petkov, J. Yorke, R. Miller, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects.* 334 (2009) 1-7.
- [59] N.A. Negm, Y.M. Elkholy, M.K. Zahran, S.M. Tawfik, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 2123-2136.
- [60] L. H. Madkour, U.A. Zinhome, *Standard Scientific Research and Essays.* 2 (2014) 705-724.
- [61] K.F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 485-495.
- [62] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Materials Chemistry and Physics.* 93 (2005) 84-90.
- [63] F. Ahmad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 933-942.

are using the evaluation version of PDF-Acro-Kit, please purchase the full version to remove this text and logo.

- [64] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470–2479.
- [65] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919-925.
- [66] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 605-615.
- [67] P. Bommersbach, INSA Lyon. (2005) 15 – 24.
- [68] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Materials Chemistry and Physics.* 105 (2007) 373-379.
- [69] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 54 (2015) 145-154.
- [70] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Materials Chemistry and Physics.* 110 (2008) 145-154.
- [71] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H.E. Attari, L.E. Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 1628-1635.
- [72] M.B.Valcarce, M.Vazquez, *Materials Chemistry and Physics.* 115 (2009) 313-321.
- [73] K.C. Emregül, M. Hayvali, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 797-812.
- [74] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919-925.
- [75] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 605-615.
- [76] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules;* (Oxford University Press: New York (1989).
- [77] R. Henriquez, M.Sancy, M.A. Paez, L.Padilla-Campos, J.H. Zaegal, C.M. Rangel, J. Costamagna, G. Gardenas-Jiron, *J.Mol. Struct. (Theochem).* 757 (2005) 1-7.
- [78] L. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman- Mitnik, *J.Mol.Struct., (Theochem).* 716 (2005) 61-65.
- [79] M. Lashkari, M.R. Arshadi, *Chem. Phys.* 299 (2004) 131-137.
- [80] K.F. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
- [81] M. K. Awad, M. R. Mustafa, M. M. Abo Elnga, *J. Mol. Struct. (Theochem).* 959 (2010) 66-74.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [82] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, *Corros. Sci.* 68 (2013) 223-230.
- [83] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2473-2498.
- [84] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I.A. Akpan, Z.M. Gasem, S. Alfobi Ayo, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 1978–1996.
- [85] E. Scrocco, J. Tomasi, *Advances in Quantum Chemistry*, ed. P. Lowdin, (Academic Press, New York (1978).
- [86] F. J. Luque, M. Orozco, P. K. Bhadane, S. R. Gadre, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9380-9384.
- [87] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *J. Mol. Struct (Theochem)*. 163 (1988) 305.
- [88] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu., *J. Mol. Model.* 13 (2007) 147.
- [89] P. Udhayakala, T.V. Rajendiran, S. Gunasekaran, *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A.* 2 (2012) 1151-1165.
- [90] P. Udhayakala, *Der Pharma Chemica*, 7 (2015) 177-185.
- [91] E. Węglarz-Tomczak, Ł. Górecki, *CHEMIK*. 66 (2012) 1298-1307.
- [92] A.M. Khedr, M. Gaber, E.H. Abd El-Zaher, *Chinese Journal of Chemistry*. 29 (2011) 1124–1132.
- [93] P.K. Nikhil, M.P. Pratik, R. Manoj, *International Journal of Pharm Tech Research*. 3 (2011) 540–548.
- [94] G. Swati, R. Karnawat, I.K. Sharma, P.S. Verma, *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2 (2011) 332–338.
- [95] M. Wainwright, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 47 (2001) 1–13.
- [96] T.A. Farghaly, Z.A. Abdallah, *ARKIVOC*. 17(2008) 295–305.
- [97] H.G. Garg, C.G. Prakash, *Journal of Medicinal Chemistry*. 15 (1972) 435–436.
- [98] C.H. Browing, J.B. Cohen, S. Ellingworth, R. Gulbransen, *Journal Storage*. 100(1926) 293–325.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

- [99] Z. Seferoğlu, *Arkivoc.* 8(2009) 42–57.
- [100] J.S. Bae, H.S. Freeman, A. El-Shafei, *Dyes and Pigments.* 57 (2003) 121–129.
- [101] S.F. Thakor, D.M. Patel, M.P. Patel, R.G. Patel, *Saudi Pharmaceutical Journal.* 15(2007) 48–54.
- [102] G. Mooter, B. Maris, C. Samyn, P. Augustijns, R. Kinget, *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 86 (1997) 1321–1327.
- [103] V. Bindu, K. Pavithran, *Indian J Dermatol Venereol Leprol.* 68 (2002) 259–261.
- [104] T. S. Karthika, K. Rajasree, *Indian Journal Of Applied Research.* 5 (2015) 52-54.



Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse a été consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une nouvelle série de composés organiques dans le but d'étudier leurs propriétés anticorrosives et biologiques. Pour cela, cette étude s'articule autour de deux étapes consécutives. La première concerne la synthèse et la caractérisation par les méthodes d'analyse spectroscopiques (l'analyse élémentaire, spectroscopie de masse, IR, UV-vis, RMN¹H, l'ATD, l'ATG et RX) de deux bases de *Schiff* polydentées à savoir : le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylethanediiimine (L1), le 4,4'-bis (4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenylethanediiimine (L2) et de leurs complexes métalliques de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Fe(II), ainsi qu'un polymère azoïque, le Poly [1.1'-bis(1-azobenzyl)diphenyle] (PAD). L'efficacité inhibitrice de ces composés sur la corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1 M a été étudiée dans la deuxième étape par la gravimétrie, les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs de la chimie computationnelle à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Une corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur et l'activité anticorrosion a été envisagée par le biais d'un calcul quantique en se basant sur la théorie des orbitales frontières de Fukui et la mollesse locale. Les molécules synthétisées (L1), (L2) et leurs complexes métalliques ainsi que le polymère (PAD) ont été aussi soumis à des tests bactériologiques et fongiques *in vitro*, par la méthode des disques vis-à-vis de treize bactéries et trois levures.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure:

- L'évaluation du comportement à l'inhibition de la corrosion menée sur les composés synthétisés a révélée que (L1), (L2) et (PAD) agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion. Leur pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration selon l'ordre: **L1 > L2 > P** , pour atteindre 97.44 % dans le cas de **L1** et de 95.57 % pour **L2** à 5×10^{-4} M et de 92.08 % pour le polymère azoïque (**PAD**) à une concentration 1×10^{-3} M.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que tous ces composés testés agissent comme des inhibiteurs mixtes (anodique et cathodique).
- Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous forme d'une seule boucle capacitive, qui est généralement attribuée au processus de transfert de charge électronique. L'addition de ces inhibiteurs dans le milieu HCl 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche.

- L'action de ces composés organiques est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface de l'acier doux. L'adsorption de ces composés suit l'isotherme de Langmuir.
- L'élévation de la température a conduit à une diminution du taux d'inhibition. A cet effet, l'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a permis la compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs.
- Une approche thermodynamique, se fait permettant de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques $\{(E_a), (\Delta H_a^\circ) \text{ et } (\Delta S_a^\circ)\}$. Les valeurs des énergies d'activation (E_a) obtenues en présence des inhibiteurs sont supérieures à celles obtenues en absence de ces derniers, ce qui permet de dire que nos composés s'adsorbent à la surface de l'acier par des liaisons de nature électrostatique (physisorption).
- Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques et par gravimétrie sont en bon accord.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux X38 par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.
- Les distributions de densité des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) indiquent que les molécules étudiées s'adsorbent sur la surface métallique à travers les centres actifs des atomes d'oxygène, d'azote ainsi que les électrons π des cycles aromatiques, susceptibles pour former une liaison de coordination à la surface métallique. L'inhibition de ces composés est expliquée aussi en se basant sur les paramètres chimiques quantiques de E_{L1} , E_H , Δq , μ , χ , η , S , ω et ΔN .
- Les liaisons azométhines et celles du groupement azo sont les sites responsables de l'attaque nucléophile, tandis que les atomes d'oxygène et d'azote sont responsables de l'attaque électrophile.
- Les calculs théoriques et les résultats expérimentaux sont en bon accord.
- L'activité antibactérienne des molécules étudiées est fortement supérieure à leur activité fongique.
- Les complexes métalliques présentent une meilleure activité que les bases de Schiff contre les bactéries et les champignons étudiés.

En perspective, nous envisageons pour la poursuite de ce travail, une étude sur le comportement inhibiteur de ces composés organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans d'autres milieux : H_2SO_4 0.5 M

- L'étude cinétique abordée dans ce mémoire doit être complétée par des méthodes d'analyse de surface comme la spectroscopie des photoélectrons (XPS).
- L'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion des composés d'azométhine.
- D'autres bases de Schiff pourraient être élaborées, caractérisés et leur pouvoir inhibiteur testé.
- L'étude des propriétés anti-oxydante est nécessaire pour établir de nouvelles sources potentielles d'additifs synthétiques dans l'industrie pharmaceutique. etc.
- Pour établir une corrélation avec les résultats obtenus *in-vitro*, ces mêmes activités doivent être déterminés sur des animaux (*in-vivo*) avant tout usage clinique ou vétérinaire.



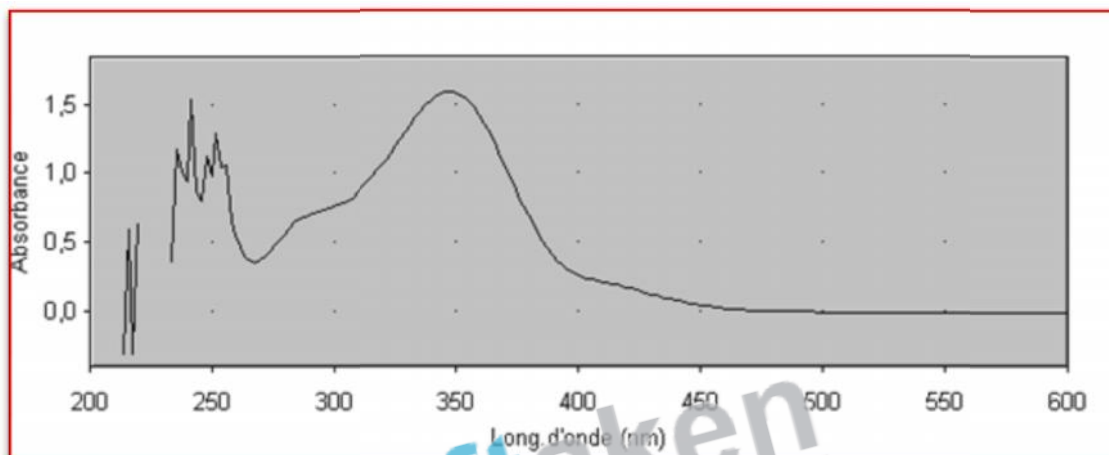
ANNEXE A.1***SPECTRES UV-VISIBLE DES DEUX BASES DE SCHIFF
ELABOREES L1 ET L2.***

Figure 1 : Spectre UV-visible du Ligand $C_{28}H_{24}N_2O_4$ (L1). (A)

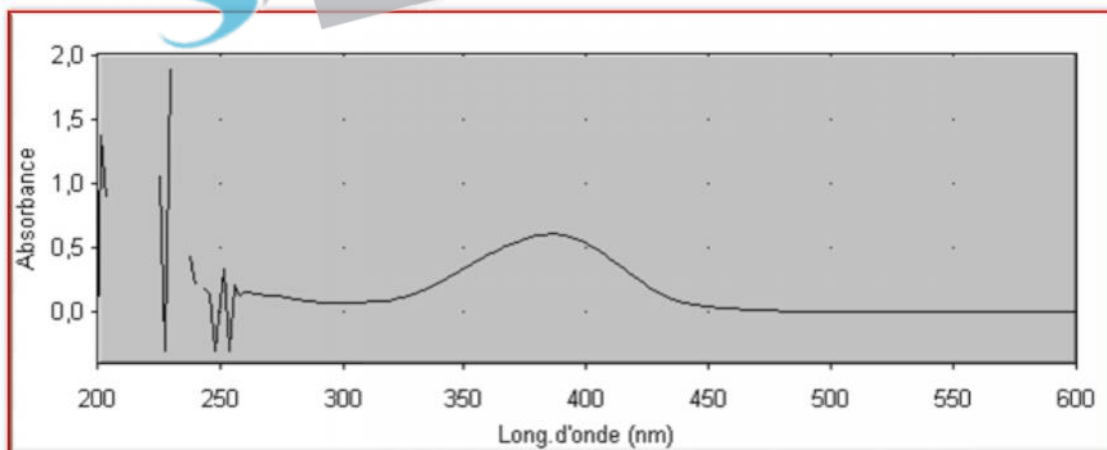


Figure 2: Spectre UV-visible du ligand $C_{36}H_{42}N_4O_2$ (L2). (B)

ANNEXE A.2

SPECTRES IR DES DEUX BASES DE SCHIFF ELABOREES L1 ET L2.

Figure 3 : Spectre infrarouge du Ligand $C_{28}H_{24}N_2O_4$ (L1). (A)

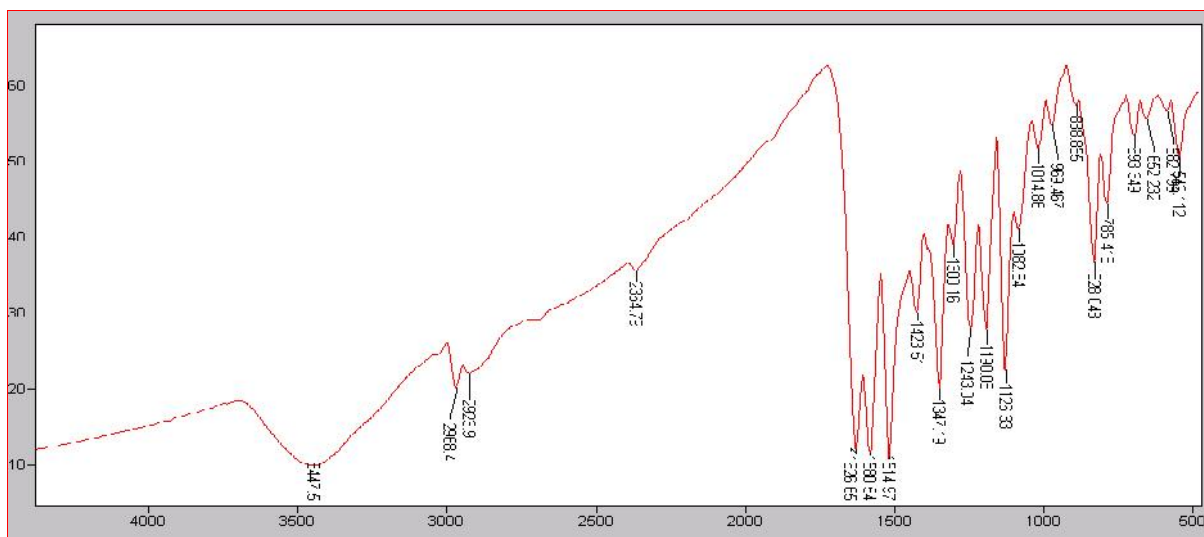
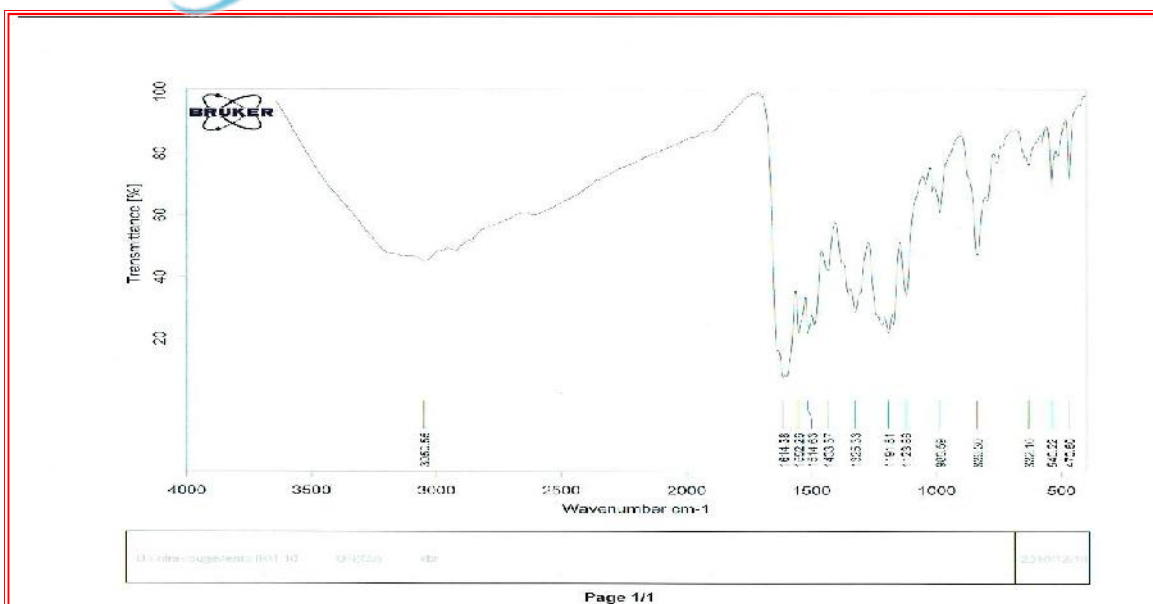


Figure 4 : Spectre infrarouge du ligand $C_{36}H_{42}N_4O_2$ (L2). (B)

ANNEXE A.3***SPECTRES IR DES DIFFERENTS COMPLEXES DE CUIVRE(II), COBALT(II), NICKEL(II) ET FER(II).*****Figure 5 :** Spectre infrarouge du complexe L1-Ni. (A)**Figure 6 :** Spectre infrarouge du complexe L1-Cu. (A)

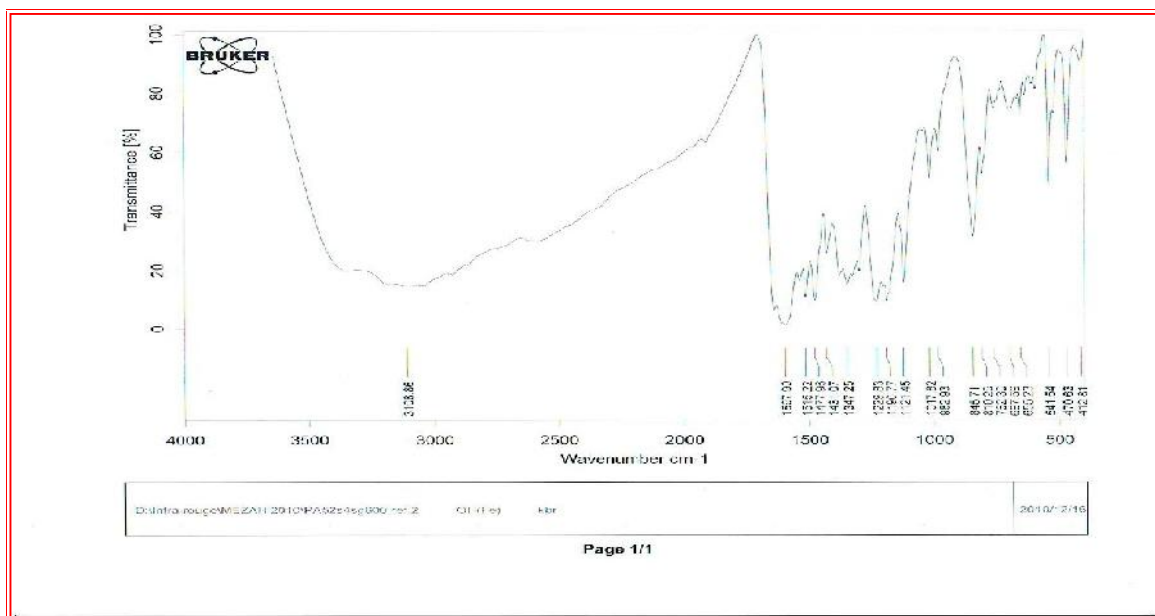


Figure 7 : Spectre infrarouge du complexe L1-Fe. (A)

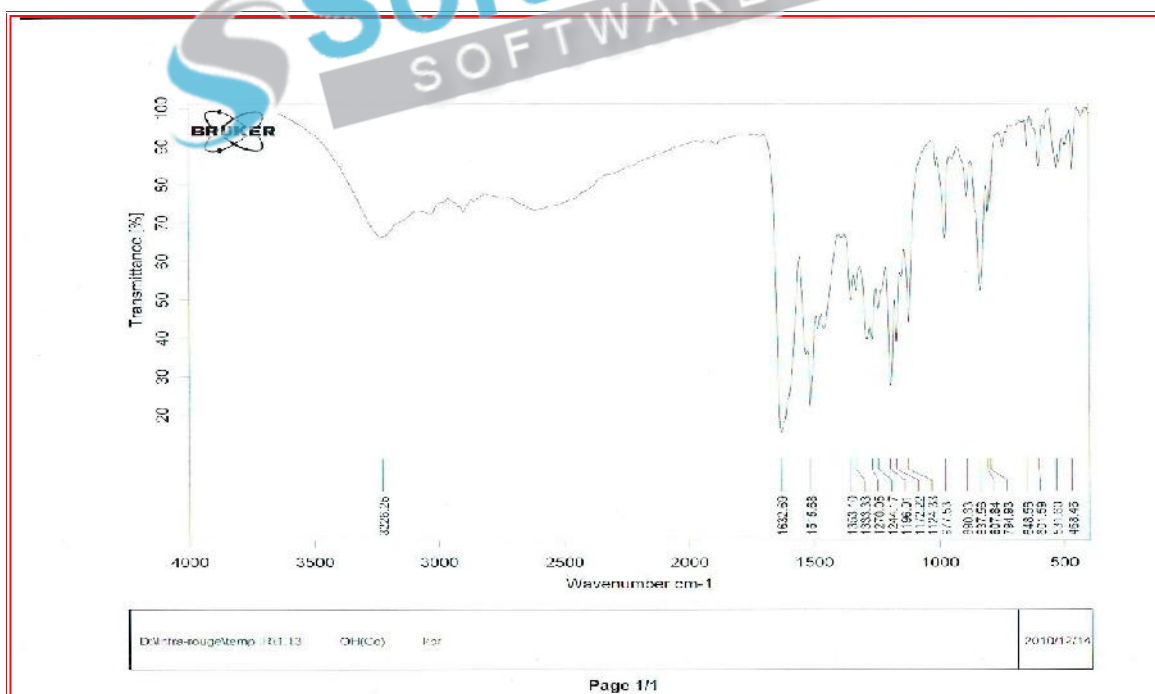


Figure 8: Spectre IR du complexe L1-Co. (A)

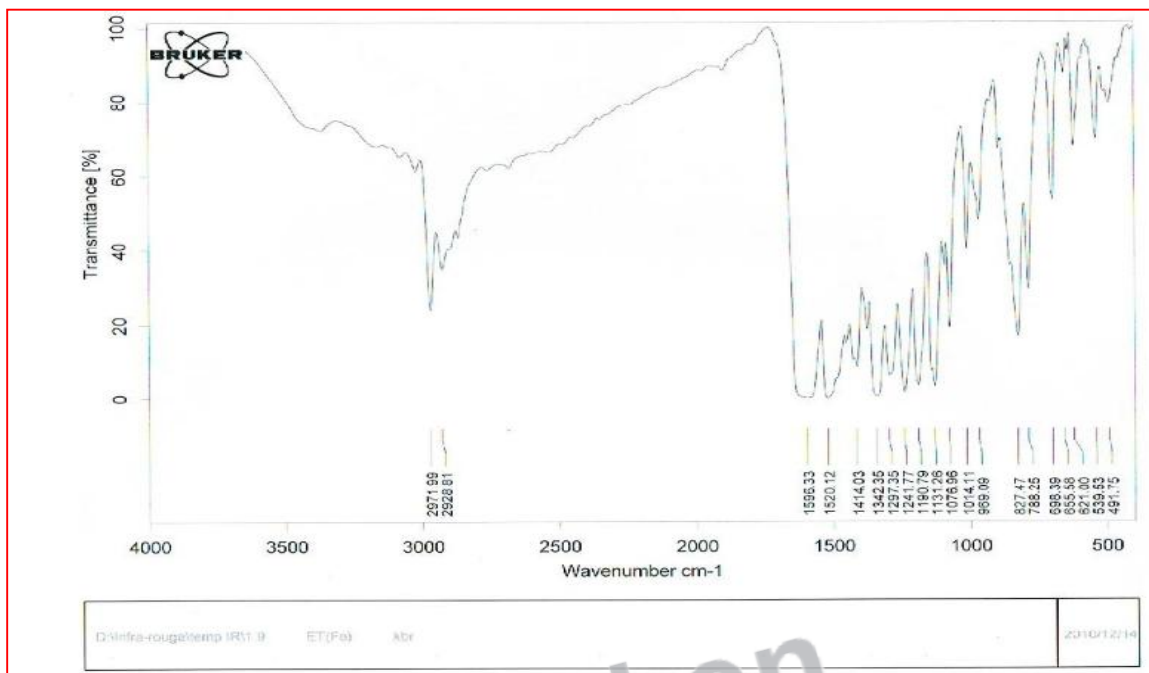


Figure 9: Spectre IR du complexe L2-Fe. (B)



Figure 10: Spectre IR du complexe L2-Cu. (B)

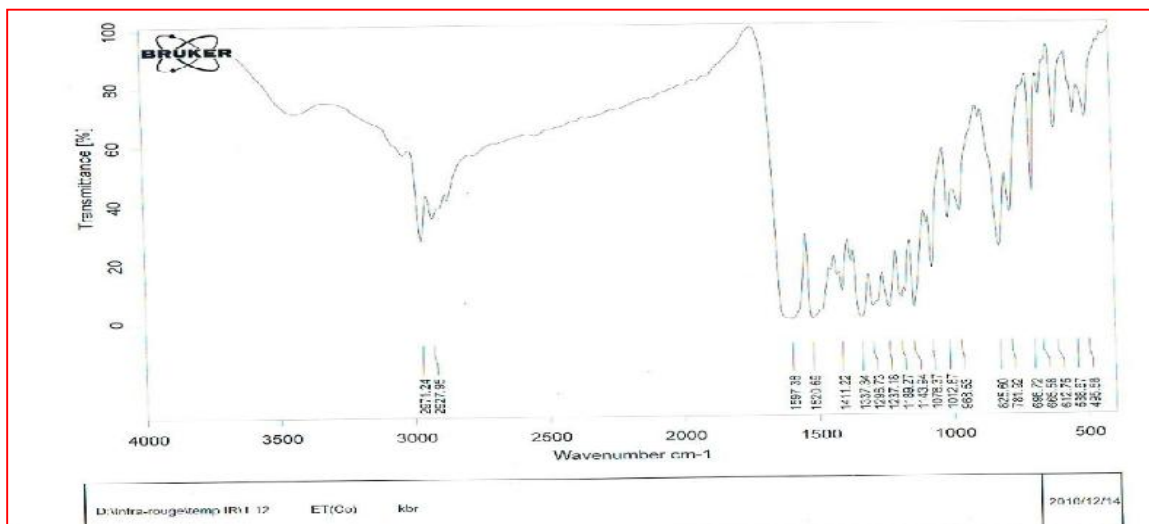


Figure 11: Spectre IR du complexe L2-Co. (B)

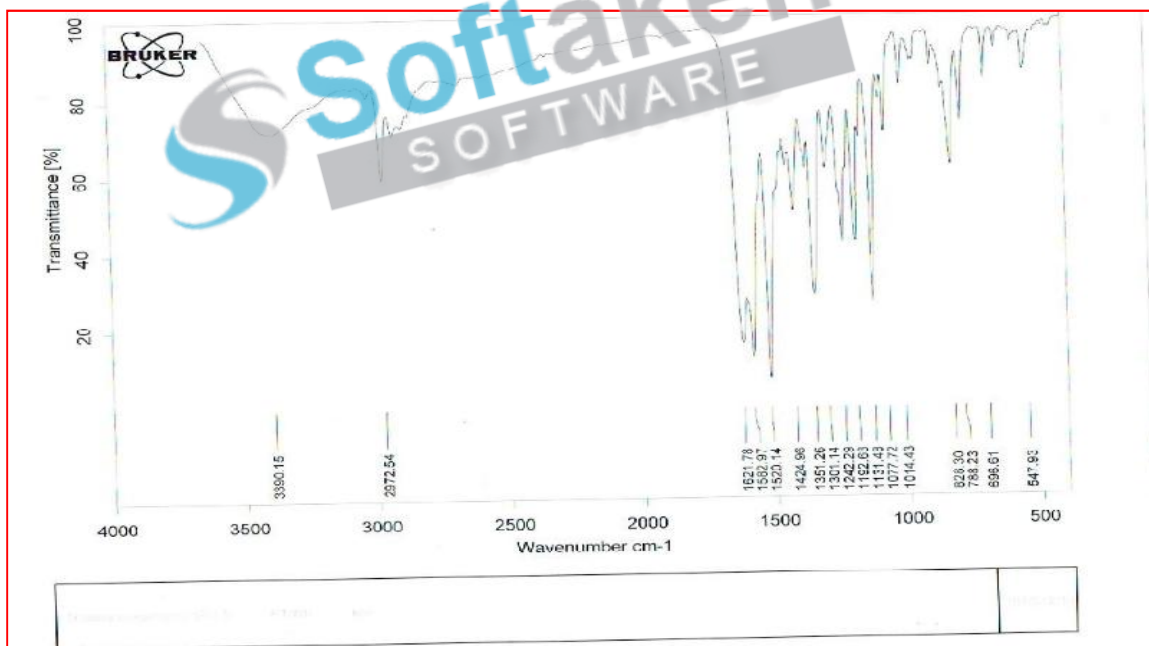


Figure 12: Spectre IR du complexe L2-Ni. (B)

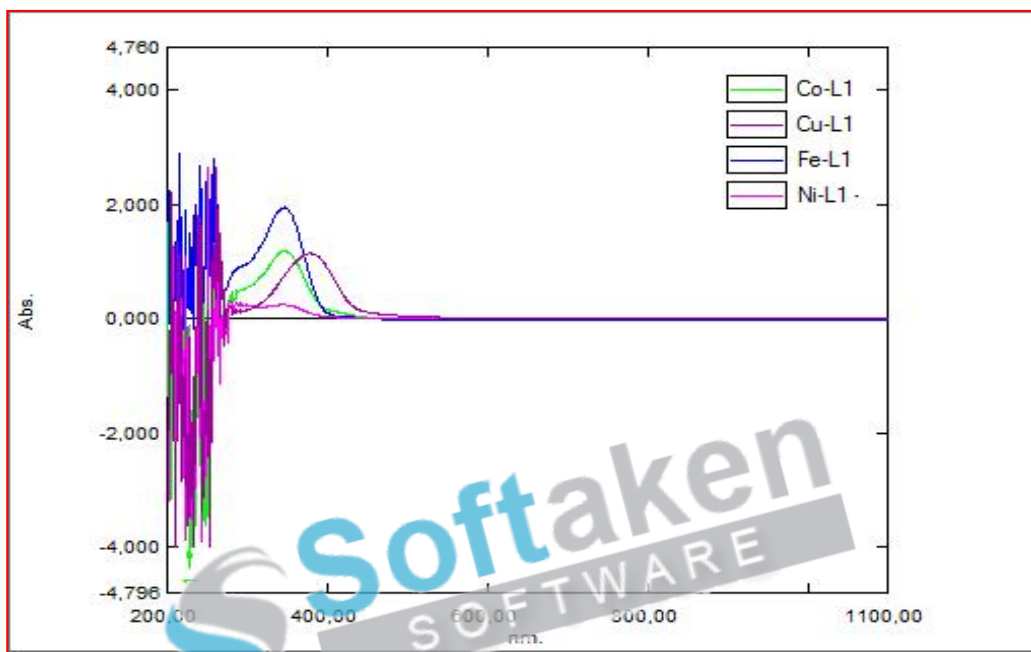
ANNEXE A.4***SPECTRES UV-VISIBLE DES DIFFERENTS COMPLEXES DE CUIVRE(II), COBALT(II), NICKEL(II) ET FER(II).***

Figure 13 : Spectre UV-visible des complexes métalliques du ligand $C_{28}H_{24}N_2O_4(L1)$.

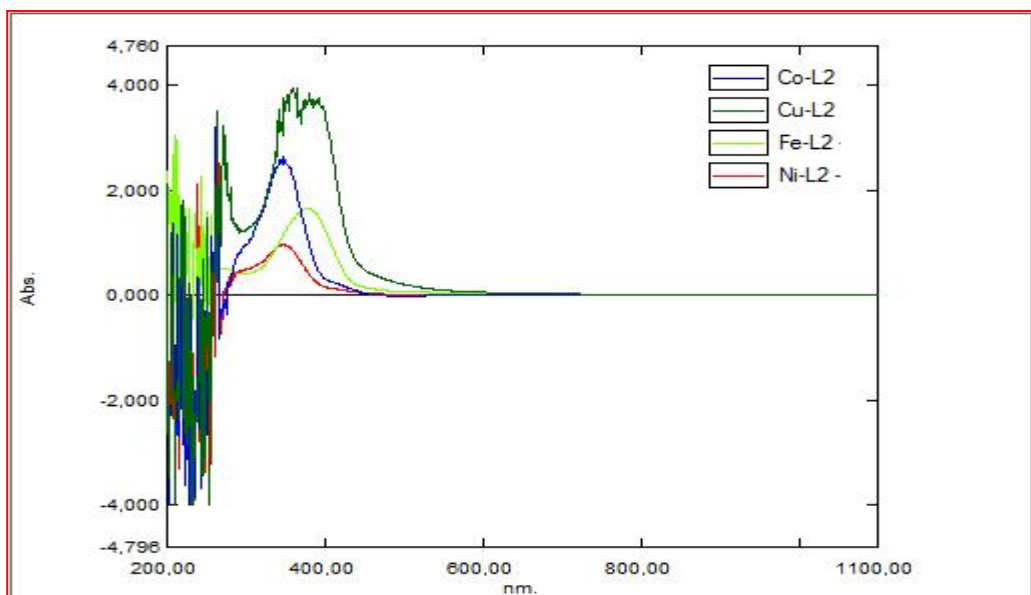


Figure 14 : Spectre UV-visible des complexes métalliques du ligand $C_{36}H_{42}N_4O_2(L2)$.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.

ANNEXE A.5

SPECTRES DE MASSE DES LIGANDS L1 ET L2

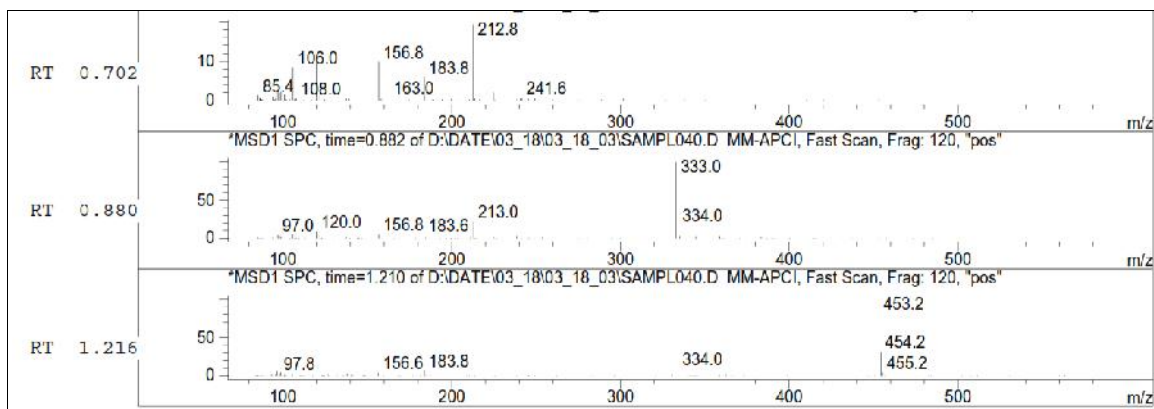


Figure 15: Spectre de Masse du Ligand L1. (A)

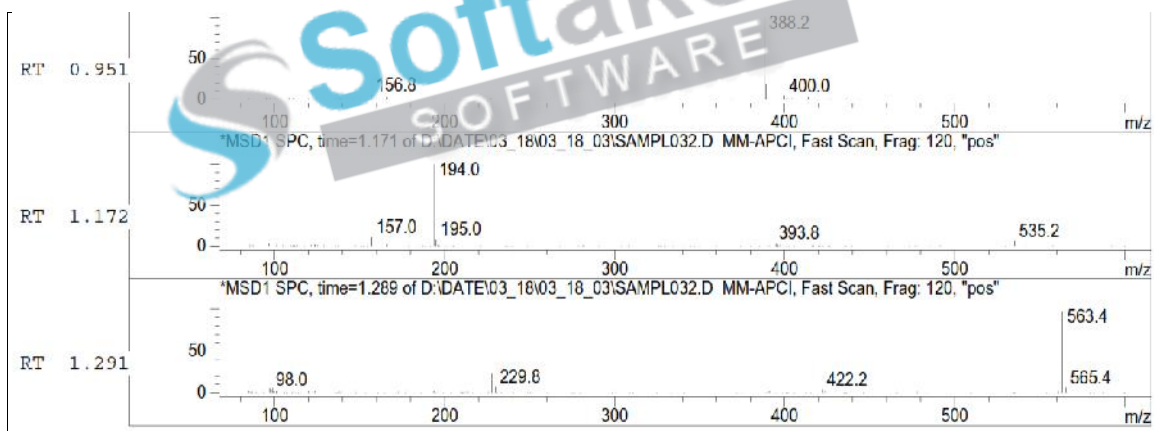
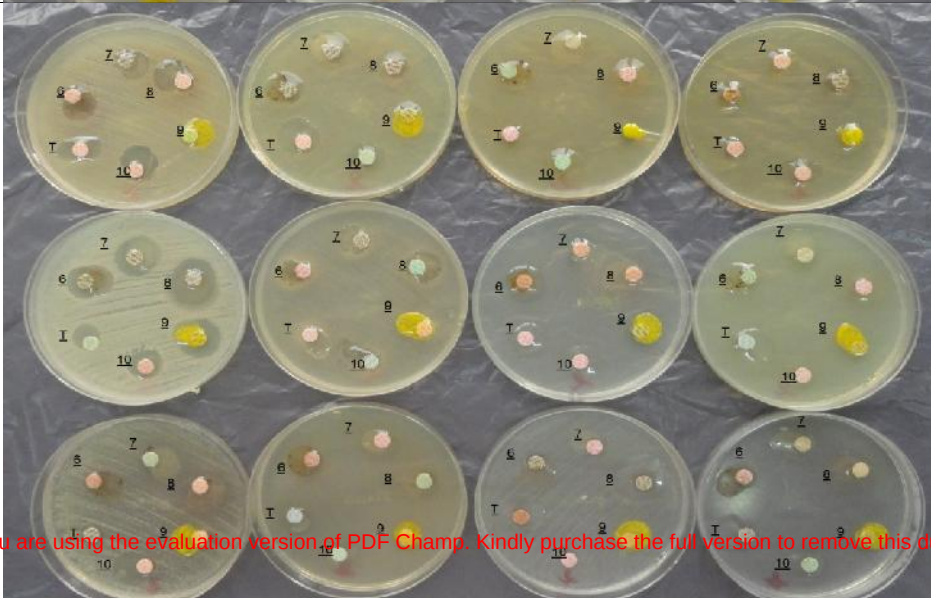
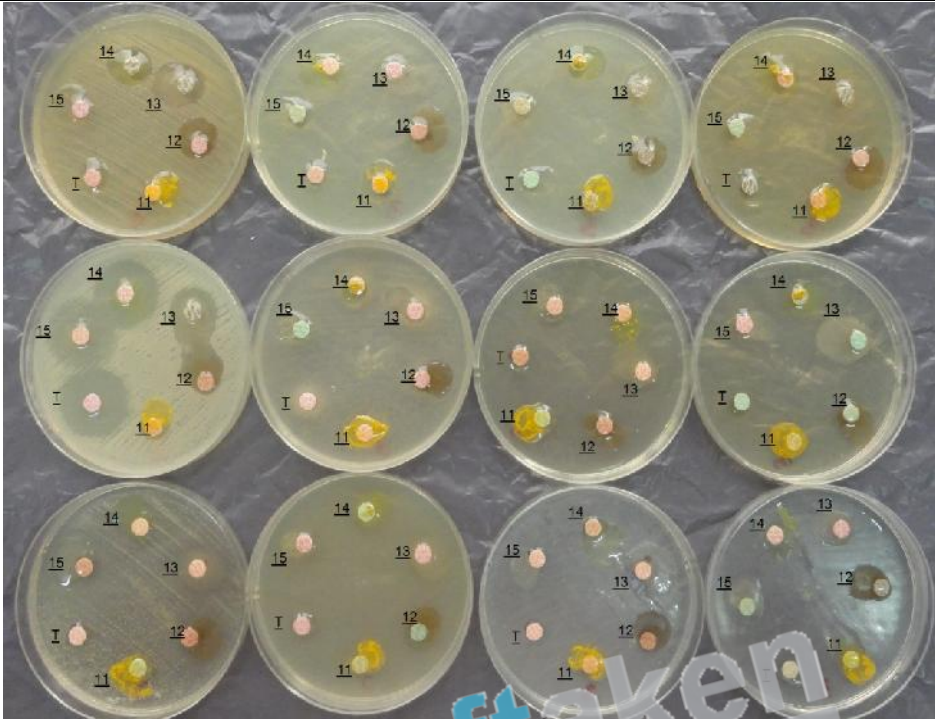


Figure 16: Spectre de Masse du Ligand L2. (B)

ANNEXE A.6**ANTIBIOGRAMMES DE L'INHIBITION PAR DIFFUSION EN MILIEU GELOSE DES COMPOSES ORGANIQUES TESTES.**

Tableau 1: Antibiogrammes de l'inhibition par diffusion en milieu gélosé des composés organiques testés L1, L2 et de leurs complexes métalliques de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Fe(II) ainsi que ceux du polymère azoïque (PAD) vis-à-vis de treize souches de bactéries pathogènes ainsi que ceux des témoins AMX, GEN et FOX.

	T	Témoin
	1	Ni-L1
	2	Cu-L2
	4	Polymère
	6	Fe-L2
	9	L1
	10	Co-L2

		11	L2
		14	Co-L1
		17	Ni-L2
		19	Fe-L1
		20	Cu-L1

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de deux bases de Schiff polydentées et d'un polymère azoïque, à savoir : le 4,4'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)diphenylethanediiimine (L1), le 4,4'-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde)diphenylethanediiimine (L2) et le Poly [1,1'-bis(1-azobenzyl)diphenyle] (PAD). Les complexes de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Fe (II) ont été élaborés pour les bases de Schiff. Les structures moléculaires des composés synthétisés ont été élucidées par l'utilisation de différentes méthodes d'analyse spectroscopiques telles, l'analyse élémentaire, spectroscopie de masse, IR, UV-vis, RMN¹H, l'ATD, l'ATG et Rayons X. Leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M ont été examinées à différentes concentrations par les mesures de la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les paramètres thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie et l'entropie d'activation (ΔH_a° et ΔS_a°), la constante de l'équilibre d'adsorption (K_a), l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_a°), l'entropie standard d'adsorption (ΔS_a°) et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_a°) ont été calculés et interprétés. Les paramètres de la chimie théoriques de ces composés ont été calculés à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Une corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur et l'activité anticorrosion a été effectuée par le biais d'un calcul quantique en se basant sur la théorie des orbitales frontières de Fukui et la mollesse locale. Nos molécules synthétisées ont été aussi soumises à des tests bactériologiques et fongiques *in vitro*, par la méthode des disques en milieu solide vis-à-vis de treize bactéries et trois levures.

Mots clés: Base de Schiff, Complexes, Polymérisation par couplage oxydatif, RX, Inhibiteur de corrosion, MEB, Calcul théorique, Activité antibactérienne et antifongique.

Abstract

This work involves the development of two polydentate Schiff bases and an azo polymer, such as: 4,4'-bis (2,4-dihydroxybenzaldehyde) diphenylethanediiimine (L1), 4,4'-bis (4-diethylaminosalicylaldehyde) diphenylethanediiimine (L2) and Poly [1,1'-bis (1-azobenzyl) diphenyle] (PAD). The Cu (II), Co (II), Ni (II) and Fe (II) complexes were developed for Schiff bases. The molecular structures of the synthesized compounds have been elucidated by the use of different methods of spectroscopic analysis such, elemental analysis, mass spectroscopy, IR, UV-vis, ¹H NMR, DTA, TGA and X-rays. Their corrosion inhibitory properties of mild steel X38 in 1M HCl medium were examined at different concentrations by the measurements of the weight loss, the polarization curves, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). Thermodynamic parameters, such as: value of activation energy (E_a), enthalpy of activation (ΔH_a°), entropy of activation (ΔS_a°), adsorption constant (K_a), standard adsorption enthalpy (ΔH_a°), standard adsorption entropy (ΔS_a°) and standard free energy of adsorption (ΔG_a°) were calculated and interpreted. The theoretical chemistry parameters of these compounds were calculated using the Density Functional Theory method (DFT) with B3LYP/6-31G(d,p) approach. A correlation between the molecular structure of the inhibitor and the anticorrosion activity was performed through quantum computation based on the Fukui border orbit theory and local softness. Our synthesized molecules were also subjected to bacteriological and fungal tests *in vitro*, by the method of the disks in solid medium vis-à-vis thirteen bacteria and three yeasts.

Keywords: Schiff base, Complexes, Oxidative-coupling polymerization, RX, Corrosion inhibitor, SEM, Theoretical calculation, Antibacterial and Antifungal activity.

ملخص

وقد كرس هذا العمل لتحضير وتطوير اثنين من قواعد شيف بوليدنتات وبوليمر أزو وهم : 4,4'-بيس(2,4-دي هيدروكسي بنز ألدهيد) دي فنيل إيثان دي إمين (L1) ، 4,4'-بيس(2,4-دي هيدروكسي بنز ألدهيد) دي فنيل إيثان دي إمين (L2) وبولي[1,1'-بيس(1-أزو بنزيل) دي فنيل] (PAD). وقد تم تحضير المعقدات : النحاس (II)، الكوبالت (II)، النيكل (II) والحديد (II) لقواعد شيف. وقد تم توضيح الهياكل الجزيئية للمركبات المصنعة باستخدام طرق تحليل طيفي مختلفة مثل : التحليل العنصري، الطيفي الكتلي، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، ATG، RMN¹H، الأشعة السينية. تم فحص بالتفصيل التأثير التثبيطي لهذه المركبات على ظواهر تآكل الفولاذ اللين نوع X38 في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 1.0 مولارية باستعمال قياسات نقص الوزن، منحنيات الاستقطاب ومطياف الممانعة الكهروكيميائية. أثبتت هذه القياسات التجريبية أن هذه المستحضرات تعمل كمثبطات فعالة وأنها من المثبطات المزدوجة التأثير. وقد تم حساب و مناقشة معاملات الديناميكا الحرارية المتمثلة في: قيمة طاقة التنشيط (E_a)، حرارة التنشيط (ΔH_a°)، عشوائية التنشيط (ΔS_a°)، ثابت الإدمصاص (K_a)، حرارة الإدمصاص (ΔH_a°)، عشوائية الإدمصاص (ΔS_a°) وطاقة الإدمصاص الحرة (ΔG_a°). تم حساب القيم المتعلقة بكمياء الكم بطريقة اقتران الكثافة (B3LYP) ذات مجموعة الأساس 6-31G(d,p). تم تصور العلاقة بين التركيب الجزيئي للمثبط والنشاط المضاد للتآكل عن طريق حساب الكم استنادا إلى نظرية فوكوي الحدودية المدارية والنوعية المحلية. كما خضعت جزيئاتنا المجهزة للاختبارات البكتريولوجية والفطرية في المختبر، بطريقة الأقراص في الوسط الصلب ضد ثلاثة عشر بكتيريا وثلاثة خمائر.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، معقدات، بلمرة الاقتران التأكسدي، الأشعة السينية، شيف، التآكل، المحلول، الحساب النظري، الفعالية ضد البكتيريا والفطريات.

Références bibliographiques

- [1] A. Skoog, F. Holler, A. Nieman, Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris (2003).
- [2] P. Arnaud, *Chimie organique*. 17^e édition, Paris, Dunod (2004).
- [3] C. Herman, *Chimie organique*, Edition Dunod, Paris (1997).
- [4] D.R. Browning. *Méthodes spectroscopiques*, Edition Masson et Cie, Paris (1974).
- [5] E.D. Hauffman-Vinont, *Spectre de masse*, Stroodant (2005).
- [6] P.J.Stang, *Spectroscopie Organique*, Paris (1990).
- [7] M. Sugai, S. Somiya, *Yogyo Kyokaishi*. 90 (1982) 262–269.
- [8] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot P, *Applied Clay Science*, 38 (2008) 304-310.
- [9] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, *Ceramics Internacional*. 34 (2008) 1867-1873.
- [10] J.E.B. Rindles, *Trans. Faraday, Soc.* 44, (1948) 327-338.
- [11] A. Sevcik, *Collection. Czech. Chem. Commun. (Eng. Ed.)* 13(1948) 349-354.
- [12] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux (Traité des matériaux)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne. 12(1993) 165-205.
- [13] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 6359-6366.
- [14] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [15] UNCTAD: United Nations Conference on Trade and Development. Disponible sur : <http://www.unctad.org/> (2005).
- [16] O. Benali, L. Larabi, M. Traisme, L. Gengembre, Y. Harek, *Applied surface science*. 253 (2007) 6130-6139.

You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.



You are using the evaluation version of PDF Champ. Kindly purchase the full version to remove this dummy text and logo.