

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

M^{me} KAABI ILHEM

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **GENIE ELECTROCHIMIQUE**

THEME

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES
DES COMPLEXES DES DERIVES DE 4,4'- DIAMINO
DIPHENYLETHER**

Soutenue le : 03/ 05 / 2015

Devant le Jury Composé de :

Président :	A. ZOUAOUI	Professeur	U. F. ABBAS. Sétif 1
Rapporteur :	T. DOUADI	Professeur	U. F. ABBAS. Sétif 1
Co-rapporteur :	L. SIBOUS	M. C	U. F. ABBAS. Sétif 1
Examineur :	A. MOUSSER	Professeur	U. M. Constantine
Examinatrice :	H. BOUZIDI	Professeur	E. N. Constantine
Examineur :	N. CHELALI	Professeur	U. B.B.A
Membre invité :	S. CHAFAA	Professeur	U. F. ABBAS. Sétif 1

Cette thèse est dédiée à :

La mémoire de mon très cher père

Ma mère,

Mes frères,

Mon mari Sofiane,

*Mes enfants Abdallah Nour El Islem
et Oumaima.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) de l'UFA Sétif 1.

*Je remercie chaleureusement mon Directeur de thèse, Monsieur **Douadi Tahar**, Professeur à l'UFA Sétif 1 qui a su, à force de patience et de disponibilité, m'apporter les conseils et le soutien nécessaires, à la paillasse comme au cours de la rédaction de la thèse. Sa confiance toujours renouvelée et ses vastes compétences, m'ont offert des excellentes années, et pour cela je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier mon Co-directeur Monsieur **Sibous Lakhdar**, Docteur à l'UFA Sétif 1, pour avoir su me guider avec attention et gentillesse pendant ces années. Ses qualités scientifiques et humaines, son encouragement et ses remarques ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Zouaoui Ahmed**, Professeur à l'UFA Sétif 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Mousser Abdelhamid**, Professeur à l'UM Constantine, ainsi que Madame **Bouzidi Hania**, Professeur à l'UM Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me porter en acceptant à la fois de participer à mon jury de thèse et d'être examinateur de ce travail.*

*Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Chelali Nacer Eddine**, Professeur à CU Bordj Bou Arreridj, pour avoir accepté de faire partie du jury, pour ses commentaires et suggestions et pour l'amélioration de ce travail de recherche.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Chafaa Saleh** le Directeur du Laboratoire (LEMMC) pour ses qualités humaines, son efficacité, ses connaissances, pour ses précieux conseils et l'aide qu'il m'a apportée au cours de ces années.*

*Je remercie le Docteur **Issaadi Saifi** pour son aide et sa disponibilité, notamment pour L'étude théorique.*

*Je tiens à remercier également Docteur **Benabid Sonia** pour ses qualités humaines, son efficacité, ses connaissances et l'aide qu'elle m'a apportée dans la réalisation de cette thèse.*

*Une mention toute particulière pour l'équipe du Laboratoire de **LCIMN** (Laboratoire Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure) sous la direction de Monsieur **Azizi Amor** Professeur à l'UFA Sétif 1 et notamment les Docteurs: **Khaleddi M^{ed} Redha, Hamza Djameleddine, Mentar Loubna, Baka Ouided** pour leur disponibilité et leur encouragement, ainsi que leur aide pour l'analyse de microscopie à force atomique (AFM).*

*Je ne saurais oublier la gentillesse, la disponibilité et le soutien constant de Monsieur **Hachemi Saleh**, Ingénieur à la Faculté des Sciences, UFA Sétif 1 pour son aide et son secours.*

Une mention tous particulière pour mes collègues de Laboratoire (LEMMC) pour leur aide, leur écoute et leur soutien.

A toutes celles et ceux qui m'ont accordé leur confiance.

*Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à ma mère pour son soutien constant et sa patience, à mes frères. Je n'oublierai pas ma petite famille, mon mari **Sofiane**, mes enfants **Abdallah Nour El Islem** et **Oumaima**, à qui je dois en grande partie l'accomplissement de ce travail par l'espoir et la confiance qu'ils ont toujours su me donner. Qu'ils trouvent ainsi un modeste geste de reconnaissance et de remerciement.*

Merci à tous pour votre compréhension sans limite.

Ilhem

Liste des tableaux

Tableau II.1: Propriétés physicochimiques des réactifs	31
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.	32
Tableau II.3: Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en pourcentage massique.	33
Tableau II.4: Valeurs physiques recherchées par spectroscopie d'impédance.	49
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des ligands bases de Schiff synthétisés.	59
Tableau III.2: Valeurs d'absorption du ligand H ₂ L à l'état solide.	60
Tableau III.3: Valeurs d'absorption ¹ H-RMN du ligand H ₂ L en solution.	61
Tableau III.4: Valeurs d'absorption IR du ligand L2 à l'état solide.	62
Tableau III.5: Valeurs d'absorption ¹ H-RMN du ligand L2 en solution.	62
Tableau III.6: Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) du ligand L2.....	62
Tableau III.7: Solvants utilisés dans le teste de la solubilité des produits synthétisés. *soluble(+), insoluble(-).....	63
Tableau III.8: Données analytiques des complexes métalliques.	64
Tableau III.9: Valeurs d'absorption IR des complexes du ligand H ₂ L à l'état solide.	65
Tableau III.10: Valeurs d'absorption des complexes du ligand L2 à l'état solide.....	66
Tableau III.11: Valeurs des longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire des complexes métalliques du ligand H ₂ L.....	66
Tableau III.12: Valeurs des longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire des complexes métalliques du ligand L2.	67
Tableau III.13: Déplacements chimiques du complexe (CdCl ₂) ₂ L2. CdCl ₂ dans le DMSO ..	67
Tableau III.14: Valeurs de l'analyse calorimétrique différentielle pour quelques complexes.....	67
Tableau III.15: Valeurs trouvées et calculées pour les éléments (C, H et N) des complexes.....	68
Tableau III.16: Valeurs des bandes d'absorption en cm ⁻¹ des spectres infrarouge	71
Tableau III.17: Valeurs des bandes d'absorption UV-vis des produits synthétisés	72
Tableau III.18: Données cristallographiques, mesures des intensités. et paramètres de l'affinement structural pour le ligand H ₂ L	75
Tableau III.19: Evolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du Ligand H ₂ L.....	78

Tableau III.20: Valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction.	90
Tableau IV.1: Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de H ₂ L et de L2 pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C obtenus par les courbes de polarisations	94
Tableau IV.2: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1 M, sans et avec addition de différentes concentrations de composés H ₂ L et de L2 à 25 °C.	97
Tableau IV.3: Paramètres électrochimiques obtenus par courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de H ₂ L à différentes températures.....	103
Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques obtenus par courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de L2 à différentes températures.	104
Tableau IV.5: Energie d'activation E_a , ΔH_a ° et ΔS_a ° pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de H ₂ L et de L2.....	107
Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans HCl (1M)	112
Tableau IV.7: Paramètres chimiques quantiques calculés pour les composés H ₂ L et L2	120

Liste des figures

Figure I.1: Mécanisme de formation des bases de Schiff par réaction d'addition des amines primaires aux aldéhydes et cétones en milieu acide. [13]	4
Figure I.2: Différentes structures de ligands bases de Schiff.	5
Figure I.3: Trois différentes séries de métaux de transition.	8
Figure I.4: Structure du ligand synthétisé par M. Carcelli et coll	11
Figure I.5: Procédure de synthèse du ligand.	12
Figure I.6: Produits synthétisés par K. Kervinen et coll.	13
Figure I.7: Structures des complexes de Co(II), Cu(II) et Cd (II).	14
Figure I.8: Structure chimique du ligand H ₂ L.	15
Figure I.9: Structure du ligand 4.4'-bis (Acétylacétone diphenyle éther) diimine.	15
Figure I.10: Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll.	16
Figure I.11: Classement des inhibiteurs de corrosion.	22
Figure I.12: Schémas représente la Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	24
Figure I.13: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	26
Figure I.14: Structure de Poly (4-vinylpyridine).	28
Figure I.15: Structures des bases de Schiff étudiées.	29
Figure I.16: Structures des bases de Schiff.	29
Figure II.1: Energies relatives de quelques types de transitions électroniques.	34
Figure II.2: Chromatographie sur couche mince.	39
Figure II.3: Système de Calorimétrie Différentielle à Balayage.	40
Figure II.4: Appareil d'analyse élémentaire.	41
Figure II.5: Banc Köfler.	42
Figure II.6: Schéma électrique utilisé pour l'étude électrochimique.	44
Figure II.7: (a) : Allure d'un voltamogramme cyclique et ses principales grandeurs. (b) : balayage cyclique de potentiel.	45
Figure II.8: Voltamaster 32	46
Figure II.9: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	47

Figure II.10: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	48
Figure II.11: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.	50
Figure II.12: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.	51
Figure II.13: Microscope à Force Atomique.....	52
Figure II.14: Porte à faux.	52
Figure II.15: Principe de l'AFM	53
Figure II.16: Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM-6340F.	54
Figure II.17: Interaction Electron – Matière.	55
Figure III.1: Structure du ligand à partir de la diffraction des rayons X.	60
Figure III.2: Vue en perspective de la diamine aromatique.....	74
Figure III.3: Structure du ligand H ₂ L.	74
Figure III.4: Voltampérogramme cyclique du sel support (TBAP) 0,1 M, dans le DMF enregistré entre -2000 et 2000 mV sur électrode de platine (Pt) à une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$	76
Figure III.5: Voltampérogramme du ligand H ₂ L enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 0 et 1800 mV/ECS.....	77
Figure III.6: Voltampérogramme du ligand H ₂ L enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 0 et -2000 mV/ECS.	77
Figure III.7: Représentation graphique des fonctions :- $I_{pc} = f(v^{1/2})$ et $-E_{pc}=f(\log v)$ du ligand H ₂ L, $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMF-TBAP (0,1M)	78
Figure III.8: Voltampérogramme du complexe de Cu(II) $5 \cdot 10^{-3}$ M enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre -2000 et 1250 mV/ECS, 2 balayages.....	79
Figure III.9: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre -1900 et +1300 mV/ECS, 2 balayage.	80
Figure III.10: Voltampérogramme du complexe de Cd(II) enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 1700 et -1400 mV/ECS.....	81
Figure III.11: Voltampérogramme du complexe de Ni(II) enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 1800 et -1800 mV/ECS.....	81

Figure III.12: Voltampérogrammes du complexe de Co (H ₂ L)Cl ₂ enregistrés dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre -1900 et + 100 mV/ECS, sous azote N ₂ avec différentes concentrations de la pyridine.	82
Figure III.13: Voltampérogramme du complexe du Co(H ₂ L), 5.10^{-3} M enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 50$ mV/s, ET : Pt, (a) : Initial, sous N ₂ atmosphère; (b) : En présence de O ₂ ; (c) : Après élimination de O ₂ (barbotage).	85
Figure III.14: Voltampérogramme cyclique du ligand L2, 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre 0 et 1450 mV sur électrode de platine Pt à une vitesse de balayage $v = 100$ mV/s, 2 balayages.	86
Figure III.15: Voltampérogramme cyclique du ligand L2, 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre -1600 et 200 mV sur électrode de platine Pt à $v = 100$ mV/s, 2 balayages.	86
Figure III.16: Voltampérogramme cyclique du complexe de Cu(II) 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre -1930 et 1700 mV sur électrode de platine Pt, à $v = 100$ mV/s, 10 balayages	87
Figure III.17: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré entre -1700 et +200 mV/ECS dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100$ mV/s, ET : Pt.....	88
Figure III.18: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré entre 0 et +1700 mV/ECS dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100$ mV/s, ET : Pt.....	88
Figure III.19: Voltampérogramme du complexe de Cd(II) enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre 1500 et -2000 mV/ECS	89
Figure III.20: Voltampérogramme du complexe de Ni(II) enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre +1650 et -200 mV/ECS, 5 balayages.	89
Figure IV.1: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H ₂ L et de L2 à 25°C.	92
Figure IV.2: Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H ₂ L et de L2 à 25°C.....	95
Figure IV.3: Diagrammes de Bode pour l'acier dans HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur H ₂ L et de L2 et à 25 °C.....	98
Figure IV.4: Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance	99
Figure IV.5: Diagrammes d'impédance pour l'acier dans HCl 1M + $7,5 \times 10^{-5}$ M de H ₂ L et de L2: (A) diagramme de Nyquist et (B) diagramme de Bode; (.....) Résultat expérimental; (—) Résultat ajustement.	100

Figure IV.6: Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue de différentes concentrations d'inhibiteurs H ₂ L et L2 à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique	101
Figure IV.7: Courbes de polarisation obtenues pour l'acier dans la solution HCl +7,5×10 ⁻⁵ M de H ₂ L et de L2 à différentes températures.....	102
Figure IV.8: Evolution des courants de corrosion en fonction de la température dans la solution HCl en présence de H ₂ L et de L2 avec différentes concentrations.....	105
Figure IV.9: Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier dans le HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de H ₂ L et de L2.	106
Figure IV.10: Variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour les deux composés H ₂ L et L2.	108
Figure IV.11: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de H ₂ L et de L2 à 25 °C.....	109
Figure IV.12: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de H ₂ L et de L2 à 25 °C.....	110
Figure IV.13: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de H ₂ L et de L2 à 25 °C.....	110
Figure IV.14: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de H ₂ L et de L2 à différentes températures	111
Figure IV.15: Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température.....	112
Figure IV.16: Courbe de Vant'Hoff pour le système acier/H ₂ L, L2 /HCl 1M.	114
Figure IV.17: Micrographie (AFM) de la surface de l'acier après 5 h d'immersion à 25°C dans : 7,5×10 ⁻⁵ M de H ₂ L et de L2 + HCl 1M.....	116
Figure IV.18: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25°C dans: 7,5×10 ⁻⁵ M de H ₂ L et de L2 + HCl 1M.....	119
Figure IV.19: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs H ₂ L et L2.....	123

Liste des schémas

Schéma III.1: Procédure générale de la synthèse des ligands.....	56
Schéma III.2: Mécanisme réactionnel du ligand H ₂ L.	58
Schéma III.3: Procédure générale de la synthèse des complexes.	64

Liste des abréviations

IR	Spectroscopie Infrarouge
AE	Analyse Élémentaire
¹H-RMN	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle
UV-vis	Spectroscopie Ultraviolette-visible
RX	Diffraction des Rayons X
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ_{max}	Longueur d'onde maximale d'absorption
CCM	Chromatographie sur couche mince
ppm	Parties par million
DMF	<i>N, N</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
THF	Tétrahydrofuranne
HCl	Acide chlorhydrique
CDCL₃	Chloroforme
δ	Déplacement chimique
s, t, q, m	singulet, triplet, quadruplet, multiplet
TBAP	Tétraabutylammonium perchlorate
ECS	Electrode au calomel saturé
E	Potentiel
I	Courant
E_{pa}	Potentiel du pic anodique
E_{pc}	Potentiel du pic cathodique
I_{pa}	Courant du pic anodique
I_{pc}	Courant du pic cathodique
V	Vitesse
Ox/ Red	Oxydant / Réducteur
Pt	Platine
N₂	Diazote
O₂	Dioxygène

I_{corr}	Densité de courant de corrosion
E_{corr}	Potentiel de corrosion
$I_{\text{corr(inh)}}$	Densité de courant de corrosion de l'inhibiteur
B_c	Pente de Tafel cathodique
B_a	Pente de Tafel anodique
θ	taux de recouvrement
EI	Efficacité inhibitrice
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
C_{dl}	Capacité de la double couche
R_s	Résistance de la solution
E_a	Energie d'activation
ΔH_a°	Variation d'enthalpie standard
ΔS_a°	Variation d'entropie standard
ΔG_a°	Variation d'enthalpie libre standard
K_{ads}	constante d'équilibre d'adsorption
AFM	Microscope à force atomique
MEB	Microscopie électronique à balayage
E_{HOMO}	Energie de la première orbitale moléculaire inoccupée
E_{LUMO}	Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée
μ	Moment dipolaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

I. Etude bibliographique

I.1. Généralités et rappels bibliographiques sur la synthèse	3
---	----------

I.1.1. Généralités.....	3
I.1.1.1. Les amines	3
I.1.1.2. Définition d'un ligand base de Schiff.....	3
I.1.1.3. Généralités sur les complexes de coordination.....	5
I.1.1.4. Généralités sur les métaux de transition	7

I.2. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et de leurs complexes	9
--	----------

I.3. Généralités et rappels bibliographiques sur l'inhibiteur de corrosion	16
---	-----------

I.3.1. Corrosion	16
I.3.1.1. Définition.....	16
I.3.1.2. Facteurs de corrosion.....	17
I.3.2. Protection.....	18
I.3.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	18
I.3.3.1. Inhibiteurs de corrosion.....	18
I.3.3.2. Les classes d'inhibiteurs	22
I.3.3.3. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides	27
I.3.3.4. Types d'adsorption des inhibiteurs en milieu HCl [65].....	27
I.3.4. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	28

II. Méthodes d'étude et techniques expérimentales

II.1. Réactifs, solvants, solutions et matériau.....	31
---	-----------

II.1.1. Réactifs.....	31
II.1.2. Solvants	31
II.1.2.1. Solvants utilisés pour la synthèse et l'étude spectroscopique	31
II.1.2.2. Solvant utilisé pour l'étude électrochimique.....	32
II.1.3. Electrolyte support	32
II.1.4. Solution agressive	33
II.1.5. Matériau	33

II.2. Techniques expérimentales utilisées	33
II.2.1. Méthodes spectroscopiques et thermiques	34
II.2.1.1. Spectroscopie UV–visible	34
II.2.1.2. Spectroscopie d’Absorption Infrarouge (IR).....	36
II.2.1.3. Résonance Magnétique Nucléaire du proton H (¹ H-RMN).....	37
II.2.1.4. Chromatographie sur Couche Mince (CCM)	38
II.2.1.5. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	39
II.2.1.6. Analyse Élémentaire.....	40
II.2.1.7. Diffraction des rayons X	41
II.2.1.8. Méthodes de mesure du point de fusion : Banc köfler	42
II.2.2. Techniques électrochimiques utilisées	43
II.2.2.1. Voltampérométrie cyclique (méthode stationnaire)	44
II.2.2.2. Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)	46
II.2.2.3. Méthode d’Impédance Electrochimique SIE (méthode transitoire).....	47
II.2.2.4. Microscopie à Force Atomique AFM.....	51
II.2.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	54
 III. Synthèse et caractérisation physico-chimique et électrochimique	
III.1. Synthèse des ligands et de leurs complexes métalliques	56
III.1.1. Synthèse des ligands bases de Schiff	56
III.1.1.1. Mode opératoire	57
III.1.1.2. Mécanisme réactionnel	57
III.1.1.3. Propriétés des ligands synthétisés	59
III.1.1.4. Caractérisations des ligands	59
III.1.2. Synthèses des complexes métalliques.....	63
III.1.2.1. Mode opératoire	63
III.1.2.2. Caractérisations des complexes métalliques	64
III.2. Discussion des Résultats	70
III.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR):	70
III.2.2. Spectroscopie UV-visible	71
III.2.3. Spectroscopie ¹ H-RMN	72
III.2.4. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)	73
III.2.5. Caractérisation Radiocristallographique (RX).....	74
III.3. Etude du comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes métalliques en milieu organique	76

III.3.1. Comportement électrochimique du ligand H_2L et de ses complexes	76
III.3.1.1. Comportement électrochimique du ligand H_2L	76
III.3.1.2. Comportement électrochimique de $Cu_2(H_2L)(Cl \cdot H_2O)$	79
III.3.1.3. Comportement électrochimique de $Co(H_2L)Cl_2$	79
III.3.1.4. Comportement électrochimique de $(CdCl_2)_2(H_2L).CdCl_2$	80
III.3.1.5. Comportement électrochimique du complexe de Ni (II)	81
III.3.2. Influence des différents ajouts sur l'aspect des voltampérogrammes des complexes	82
III.3.2.1. Effet de la Pyridine	82
III.3.2.2. Effet catalytique en présence de l'oxygène (O_2)	83
III.3.3. Comportement électrochimique du ligand L_2 et de ses complexes	85
III.3.3.1. Comportement électrochimique du ligand L_2	85
III.3.3.2. Comportement électrochimique de $[Cu_2(H_2O.Cl)_2]L_2$	87
III.3.3.3. Comportement électrochimique de CoL_2	87
III.3.3.4. Comportement électrochimique de $(CdCl_2)_2L_2 \cdot CdCl_2$	88
III.3.3.5. Comportement électrochimique de $Ni_2(H_2O)_2L_2 \cdot NiCl_2$	89
III.4. Discussion des résultats	90
IV. Application électrochimique	
Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par les composés H_2L et L_2	92
IV.1. Courbes de polarisation	92
IV.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	94
IV.3. Effet de Température	101
IV.4. Isotherme d'absorption	108
IV.5. Etude de la surface du métal	115
IV.5.1. Microscope à Force Atomique (AFM)	115
IV.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	117
IV.6. Calculs théoriques	119
Conclusion générale et perspectives	125
Références bibliographiques	127
Annexe	137

Introduction générale

La chimie des complexes métalliques a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, on trouve celle qui concerne la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, bases de Schiff. [1-6]. Ces ligands peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines tels que N_4O_3 .

Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds, dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [7-10].

C'est dans ce sens que se situe notre travail principal traité dans cette thèse à savoir la synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff tétradentates et de leurs complexes vis-à-vis des métaux de transition. Il est basé principalement sur la condensation de 4,4'-diaminodiphényle éther avec le 4-diéthyle aminosalicylaldéhyde et le 2,6-diacetyl pyridine dans l'éthanol absolu. Ces condensations ont donné lieu aux bases de Schiff suivantes: le 4,4'-bis (4-diéthylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphényléthèrddiimine H_2L et le 4,4'-bis (2,6-diacetyl pyridine) diphényléthèrddiimine L_2 qui ont été utilisées comme des ligands tétradentate pour coordonner les chlorures de $Cu(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$ et de $Ni(II)$ et donner des complexes métalliques. Tous les composés ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et électroniques. La 1H -RMN a été utilisée uniquement pour les ligands et leurs complexes diamagnétiques $Cd(II)$. Les résultats des rayons X ont été aussi exploités mais sur le ligand H_2L seulement. Le comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes dans le milieu diméthylformamide (DMF) a été aussi discuté. Enfin ces composés bases de Schiff sont appliquées dans l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant les différentes techniques, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La thèse se présente en quatre parties :

- Le premier chapitre est une mise en point sur les amines, les bases de Schiff, les complexes, l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide et des rappels bibliographiques.

- Le deuxième chapitre est consacré à la description des principales méthodes d'analyse spectroscopiques et électrochimiques (IR, UV-vis, ^1H -RMN, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et les courbes de polarisation).
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse des ligands et de leurs complexes vis-à-vis des métaux de transition, ainsi que leur caractérisation par les méthodes d'analyses physico-chimiques et électrochimiques.
- Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion de ces composés organiques sur l'acier XC48 en milieu HCl (1M) par différentes techniques, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale et par quelques perspectives.

I. Etude bibliographique

Ce chapitre présente en premier lieu un rappel théorique sur les amines, les bases de Schiff, les complexes métalliques et en second lieu une revue bibliographique sur les principaux travaux et les études liés à la synthèse des bases de Schiff ainsi que leurs complexes métalliques et l'application des bases de Schiff comme des inhibiteurs de corrosion.

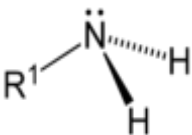
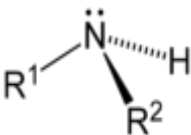
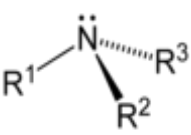
I.1. Généralités et rappels bibliographiques sur la synthèse

I.1.1. Généralités

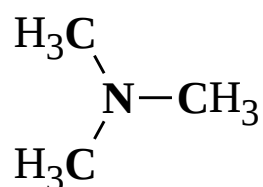
I.1.1.1. Les amines

Une **amine** est un composé organique dérivé de l'ammoniac dont certains hydrogènes sont remplacés par un groupement carboné. Si l'un des carbones liés à l'atome d'azote fait partie d'un groupement carbonyle, la molécule appartient à la famille des amides. Découvertes en 1849 par Wurtz, les amines furent initialement appelées alcaloïdes artificiels.

On parle d'amine primaire, secondaire ou tertiaire selon le nombre d'hydrogènes substitués [11] comme le montre le tableau suivant.

Amine primaire	Amine secondaire	Amine tertiaire
		

Exemple : la triméthylamine est une amine tertiaire, de formule $N(CH_3)_3$.



I.1.1.2. Définition d'un ligand base de Schiff

Le terme 'Ligand' vient du verbe latin **ligare** qui veut dire lier. Les ligands bases de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote

qui lui confère un caractère nucléophile très fort, en lui permettant d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique, tel que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Coetc. Ainsi, notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination. [12].

I.1.1.2.1. Synthèse

Les imines sont formées par condensation d'un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) et une amine primaire (ou l'ammoniac NH_3). Cette réaction est toujours suivie par la libération d'une molécule d'eau. Selon le carbonyle utilisé, la réaction est plus ou moins déplacée dans le sens de formation de l'imine. **[13]**.

L'ammoniac et les amines primaires $R-NH_2$ donnent avec les aldéhydes et les cétones des imines, suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant, dans un premier temps, à un amino-alcool, qui libère ensuite une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant:

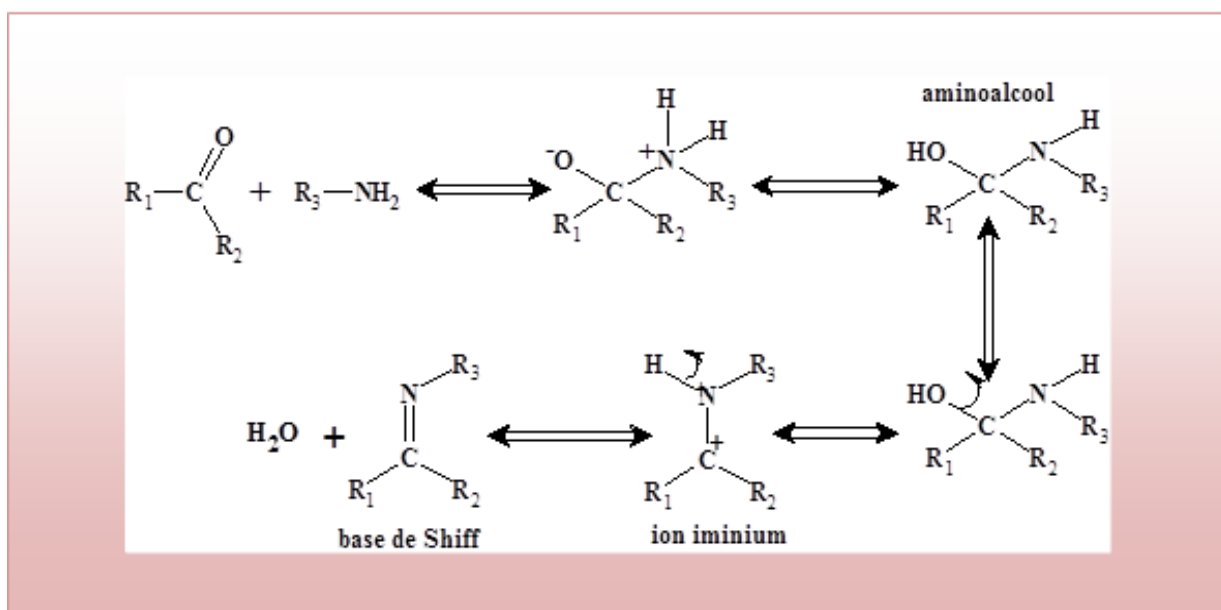


Figure I.1: Mécanisme de formation des bases de Schiff par réaction d'addition des amines primaires aux aldéhydes et cétones en milieu acide. [13]

I.1.1.2.2. Classification des ligands bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff sont classés selon leurs nombre de sites chélatants, adoptant ainsi des structures différentes (Figure I.2). Quelques-uns sont regroupés ci-dessous :

- Ligands monodentés N (un seul atome d'azote).
- Ligands bidentés NN (deux atomes d'azote).
- Ligands tridentés NNN ou NON (trois atomes d'azote ou deux atomes d'azote et un atome d'oxygène).
- Ligands tétradentés NNNN, ONNN ou NONO (quatre atomes d'azote, trois atomes d'azote et un atome d'oxygène ou deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène).

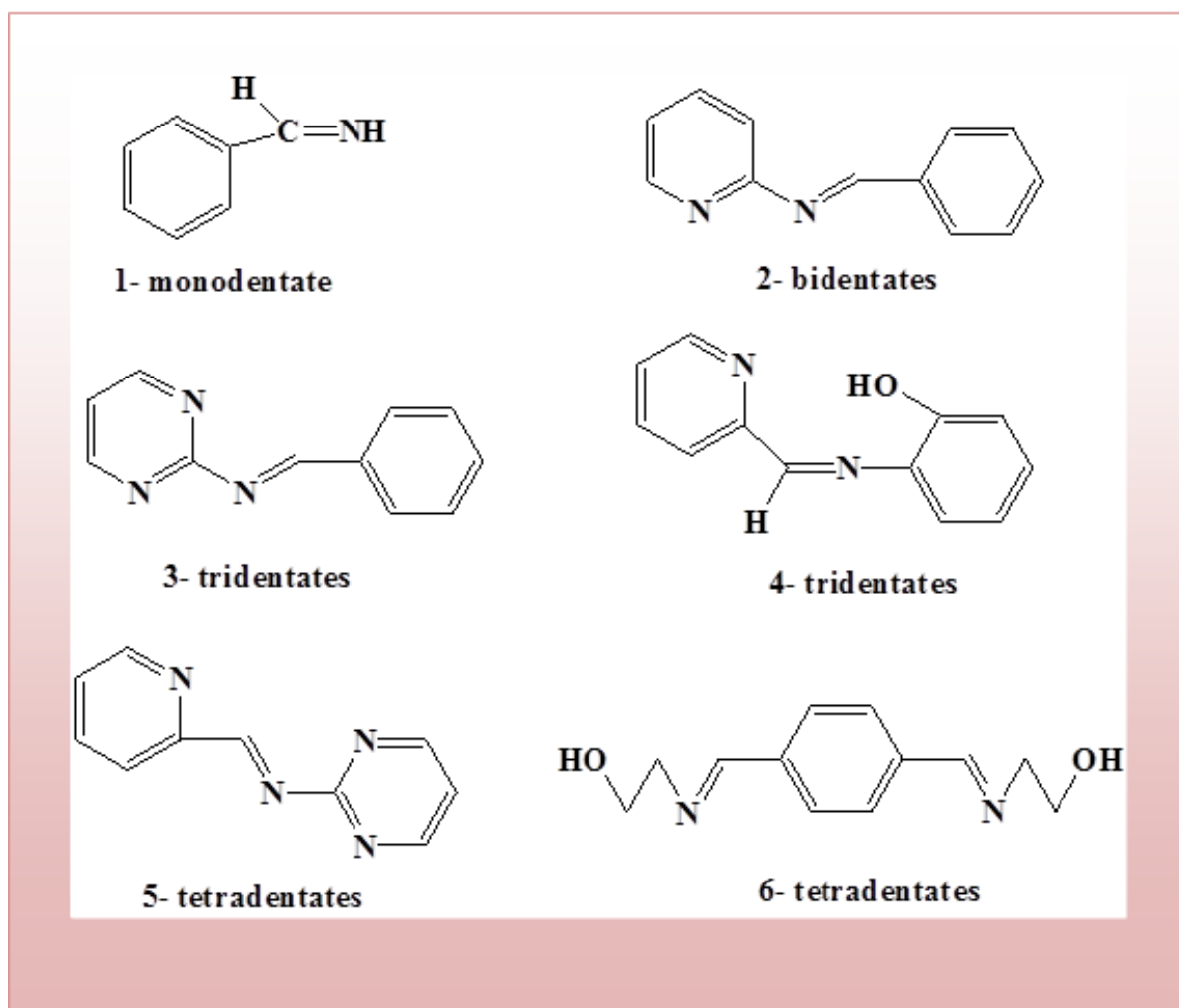


Figure I.2: Différentes structures de ligands bases de Schiff.

I.1.1.3. Généralités sur les complexes de coordination

On appelle composé de coordination toute espèce chimique contenant un ou plusieurs ions complexes.

On appelle «ion complexe» toute espèce chimique contenant un ion métallique central lié par covalence dative à un ou plusieurs ions ou molécules.

La théorie des complexes fut établie par Alfred Werner, en 1893 ; d'après lui, un complexe comprend :

- ☞ Un centre coordinateur A, normalement un métal de transition.
- ☞ Un ensemble (de 2 à 9) d'autres atomes, ions ou petites molécules appelés ligands (L) ou coordinats.
- ☞ Les liaisons centre – ligand sont covalentes datives.
- ☞ Le nombre de ligands unis au centre coordinateur est appelé indice de coordination ou coordinence.
- ☞ L'atome du ligand directement uni à l'atome central est l'atome coordinateur: Il doit posséder des paires d'électrons libres. [14,15]. Donc, il propose trois postulats qui sont:

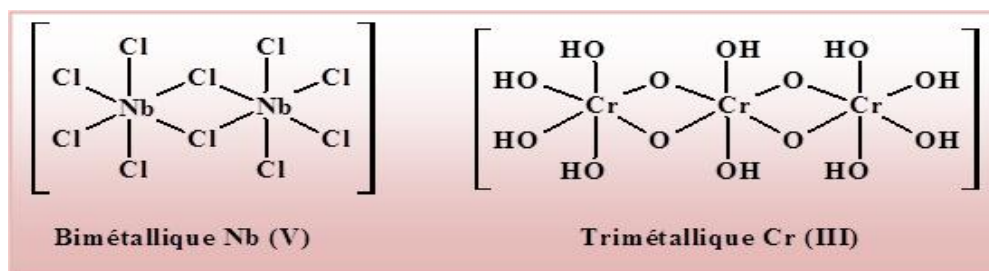
Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et la valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

Il y a deux types de complexes:

- Un complexe est dit labile si une réaction de substitution de ligand est facile.
- Un complexe est dit inerte si une réaction de substitution de ligand est difficile. [16, 17].

I.1.1.3.1. Classification des complexes de coordination

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont représentées ci-dessous sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (appelés aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, elle est désignée par les termes bimétalliques (binucléaires), trimétalliques (trinucléaires), polymétallique (Polynucléaire) [18].



I.1.1.3.2. Applications des complexes de bases de Schiff

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite à titre d'exemples :

- Utilisation thérapeutique:
 - ✓ Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer, exemple d'activité anticancéreuse: Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...).
 - ✓ Activité anti-acide.
 - ✓ Activité anti-bactérienne. [18].
- Dans le domaine de la chimie analytique (titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges). [19].
- Les complexes métalliques en catalyse.
- Solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple: l'Or solubilisé comme un complexe cyanuré).
- Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré. [20].

I.1.1.4. Généralités sur les métaux de transition

I.1.1.4.1. Présentation des métaux

Un métal est un élément chimique qui peut perdre des électrons pour former des cations et des liaisons métalliques. Les liaisons ioniques, cependant, sont formées dans le cas des alcalins. Les métaux sont des corps simples, solides cristallins, caractérisés par une importante conductivité thermique et électrique, ils jouent un rôle très important dans notre vie. La particularité de ces métaux est leurs orbitales «d» qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...etc.

On peut classer les métaux en plusieurs catégories: les métaux alcalins, les métaux alcalino- terreux et les métaux de transition. [20, 21].

I.1.1.4.2. Présentation des métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes III_B à II_B (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique qui représentent dans leur structure une sous-couche 'd' partiellement remplie (insaturée).

Il existe trois différentes séries de métaux de transition (Figure I.3). La première série contient les métaux les plus utilisés. [21]

SERIE1 →

SERIE2 →

SERIE3 →

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Figure I.3: Trois différentes séries de métaux de transition.

a) Propriétés et applications

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne. Les quatre caractéristiques communes des métaux de transitions sont:

- Ils forment des composés colorés.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils sont de bons catalyseurs.
- Ils peuvent former des complexes.

b) Environnement

Contrairement aux composés organiques, les métaux ne sont pas biodégradables par les micro-organismes. Cette caractéristique engendre certains problèmes de gestion de la contamination métallique. En effet, le sort des métaux dans l'environnement pose de grands défis analytiques; les métaux se retrouvent sous plusieurs formes dans le sol et dans l'eau (complexe avec matière organique du sol, minéraux, précipitation et ions libres,...etc.). [20].

c) Rôle biologique des ions métalliques

La vie dépend de la capacité des organismes vivants à utiliser efficacement le potentiel chimique de leur environnement: le soleil, pour l'énergie, et un certain nombre de molécules accumulées à la surface de la Terre (eau, oxygène, dioxyde de carbone, azote, etc.). Pour en tirer parti, il faut les activer, et cela nécessite des modifications électroniques profondes que seuls les ions métalliques peuvent faire. Les métallo-enzymes qui réalisent ces activations sont véritablement extraordinaires, et leurs mécanismes d'action d'une très grande subtilité. A l'interface de la chimie et de la biologie, la chimie bio-inorganique est aujourd'hui en pleine extension. Elle est née du constat relativement récent que la vie n'est pas seulement organique mais aussi «minérale»: c'est-à-dire qu'il n'y a pas de vie sans métaux.

I.1.1.4.3. Métaux et complexation

L'aptitude d'un ion métallique dépend essentiellement de trois facteurs: sa charge, sa dimension et son potentiel d'ionisation. Les cations alcalins et alcalino-terreux, de petites tailles et peu polarisables, sont des acides durs. Ils ont une forte affinité pour les bases dures que constituent les ligands renfermant des atomes d'oxygène, tels que les groupes carboxyles. Les liaisons dans ce cas présentent un caractère ionique [22, 23].

Les métaux de transition, peuvent former des liaisons à l'aide des orbitales de leurs couches superficielles si les atomes coordinateurs sont fortement électro-négatifs.

Toutes les caractéristiques, à savoir le moment magnétique, l'électro-négativité caractérisée par le potentiel d'ionisation de l'atome et le potentiel d'oxydo-réduction, interviennent beaucoup dans le rôle que joue l'élément métallique dans la formation des complexes. En particulier, les propriétés redox du métal étudié sont fortement influencées par son environnement. L'importance du rayon ionique de l'élément intervient également dans sa participation à certaines structures moléculaires. On peut dire, d'une manière générale, que la stabilité d'un complexe est d'autant plus grande que la valence de l'ion métallique est plus grande et que son rayon ionique est plus faible. [24].

I.2. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et de leurs complexes

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition en particulier, les ligands appartenant à la famille des composés qui contiennent dans leurs sphère un dérivé de l'aldéhyde salicylique et de l'acétylène de

pyridine à cause de leurs applications dans différents domaines. Parmi les travaux consacrés à la synthèse par voie chimique on peut citer:

A. Ramachandraiah et coll. [25] ont synthétisé des ligands tétradentates 4,4'-bis (salicylidèneimino) diphénylméthane (sal-dadpmX) et leurs complexes de type: M_2 (sal-dadpmX)₂, (X = H, CH₃, OCH₃, Cl et M = Cu (II), Ni (II), Co (II) et dioxouranium (VI)). Ils ont montré que ces ligands forment des complexes binucléaires de géométrie pseudo-tétraédrique avec le cuivre, des complexes polynucléaires avec le Ni (II), Co (II) et de géométrie octaédrique pour le dioxouranium (VI). Le comportement électrochimique du complexe de Cu(II) (sal-dadpmX)₂ étudié par voltampérométrie cyclique montre la présence de deux couples redox: le premier situé vers - 0.35 V/ECS attribué au couple Cu (II) / Cu (I) et le second au voisinage de + 0.45 V/ECS assigné au couple Cu (III) / Cu (II) .

La synthèse d'un ligand base de Schiff macrocyclique et de son complexe de Ni (II) a été réalisé par Andrewl et coll. [26] par une réaction de condensation de: 2, 6-dicarbonylpyridine avec une quantité de diamino éther et les sels de Ni (II) hydratés, pour former une diimine et tétraimine. Les résultats d'analyse de cette synthèse par les techniques d'analyse (IR, RMN 1H, UV-vis) montrent que le cation métallique Ni (II) s'attache avec deux sites d'oxygène 2(O) et trois sites d'azote (3N) formant ainsi une structure mononucléaire.

M. Carcelli et coll [27] ont synthétisé un nouveau ligand: le 2,6-bis diacetylpyridine (semicarbazone) (H₂ daps) avec sept complexes avec la première série des métaux de transition. Ils ont montré que la pyridine et les deux atomes d'azote (imine), avec les deux atomes d'oxygène des groupes carbonyles, sont un ensemble de possesseurs bien adapté pour former des complexes pentagonaux bipyramidaux avec une variété de métaux à différents ions. Récemment, Sn (IV) a été également synthétisé à l'aide de H₂ daps obtenus à partir de la condensation de 2,6-diacetylpyridine et hydrazides ou complexes d'hydrazines sous forme pentagonale-bipyramidale lorsqu'ils sont neutres, mais, après déprotonation, ils dimèrent rapidement et, d'une manière très particulière, le pont d'azote de la pyridine se couple avec les deux ions métalliques. Il est à noter que de cette façon, le ligand 2,6-bis diacetylpyridine (2%-pyridylhydrazone) (H₂dapp) a produit l'un des premiers exemples d'une double hélice complexe [Zn (DAPP)]₂

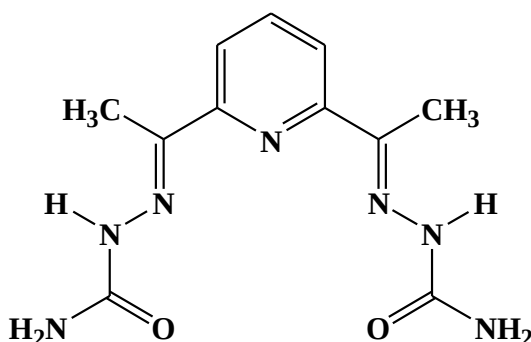


Figure I.4: Structure du ligand synthétisé par M. Carcelli et coll

Eva-franco et coll. [28] ont synthétisé par voie chimique deux séries de complexes de cuivre qui ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique dans le DMSO. Leurs résultats montrent l'existence de deux couples redox Cu (III) / Cu (II) et Cu (II) / Cu (I) avec des potentiels de demi-pic de 0,652 – 0,640 V (pour plusieurs ligands) et de -0,520 V respectivement. Ce dernier est un pic quasi-réversible. La réaction de déprotonation des ligands dépend de la nature du sel utilisé (chlorure, nitrate, sulfure) alors que le potentiel d'oxydation du couple redox des complexes dépend de la structure et de la conformation de l'atome central dans ces composés de coordination.

Dans le but d'observer l'effet du solvant sur les potentiels redox, trois complexes de Ni (II) avec les ligands base de Schiff de type N₂O₂ ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et chronoamperométrie dans le DMF et le DMSO en présence de tétraéthylammonium perchlorate (TEAP) 0,1 M comme sel support. A cet effet I.C. Santos et coll [29] ont montré que le processus électronique à l'électrode de ces complexes est purement diffusionnel dans le DMF et le DMSO avec des potentiels de demi-vague respectivement de 0,77 et 0,09 V/ECS. En revanche ces complexes sont capables de former un film épais et stable sur la surface de l'électrode dans l'acétonitrile. L'addition de la pyridine a eu comme conséquence le remplacement des molécules dissolvantes sans changement de l'état fondamental.

S.Samal et coll. [30] ont pu synthétiser deux nouvelles résines chélatantes par une réaction de condensation de l'o-hydroxyacétophénone -4,4'-diaminodiphényléther avec le formaldéhyde et le furfuraldéhyde respectivement. Ces résines ont été utilisées pour la séparation des ions de Cu (II) dans le mélange de Cu (II) et Ni (II) dans une solution aqueuse. Ils ont étudié l'effet de la concentration de ces ions métalliques sur la coordination du Cu (II) dans les sites des résines par un phénomène d'adsorption. Les résultats d'analyse ont montré

que ces résines présentent une grande capacité à extraire les ions de Cu (II) dans le mélange par une réaction de complexation.

Deux ligands tripodales de type (N_4O_3): tris (3- (salicylideneimino) propyl) amine (H_3L_1) et tris (3-(4'-hydroxysalicylideneimino) - le propyl) amine (H_3L_2) ont été préparés et caractérisés par diverses méthodes spectroscopiques (IR, spectroscopie de masse et RMN) par H. Keypour et coll. [31] Les complexes de Ni(II) et de Cu (II) de H_3L_1 ont été obtenus à partir des réactions des sels Ni (II) et Cu (II) dans le méthanol absolu. Ces complexes ont été étudiés aussi par IR et spectrométrie de masse.

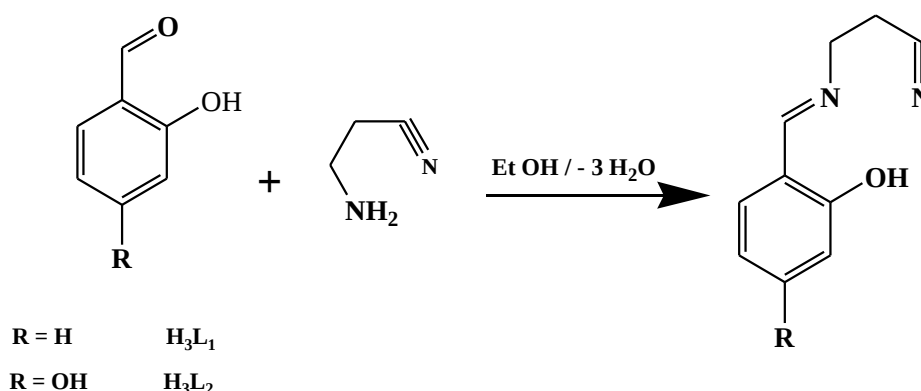


Figure I.5: Procédure de synthèse du ligand.

Une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff : Co (salen) (1) [salen = N, N'bis (salicylidene) éthyldiamine], Co (α CH₃salen) (2) [α CH₃salen = N, N' bis (α - methylsalicylidene) éthyldiamine], Co (4-OHsalen) (3) [4-OHsalen = N, N'bis (4-hydroxosalicylidene) éthyldiamine], Co (sulfosalen) (4) [sulfosalen = N, N'bis (5-sulfonatosalicylidene) éthyldiamine], Co (acacen) (5) [acacen = N, N'bis (acetylaceton) éthyldiamine]] et Co (N-Me-salpr) (6) [N-Me-salpr = bis(salicylideniminato-3-propyl)éthylamine] ont été étudiés par K. Kervinen et coll. [32] comme catalyseurs pour l'activation du dioxygène dans l'oxydation du benzylalcool 3,4-diméthoxy en milieu aqueux. L'oxydation se produit sélectivement à la position benzylique. L'activité catalytique la plus élevée a été atteinte avec le complexe non substitué (1), qui a été employé pour d'autres études sous l'effet de la température, de la pression, du temps et du pH. L'activité catalytique peut être encore meilleure si le rapport (catalyseur/ substrats) augmente.

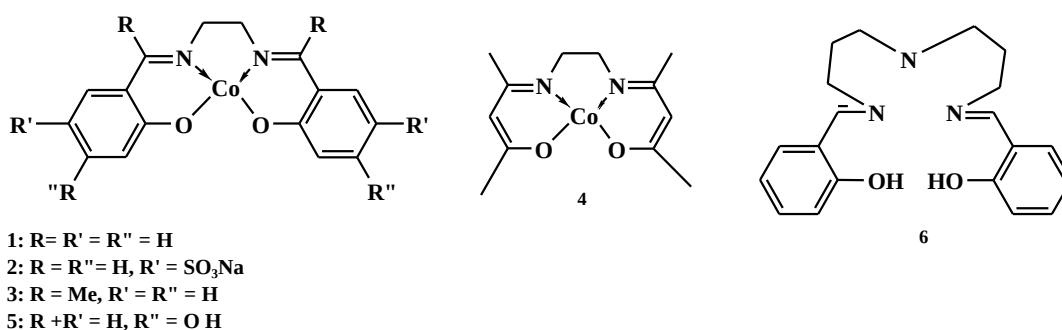
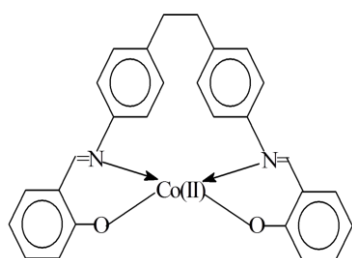
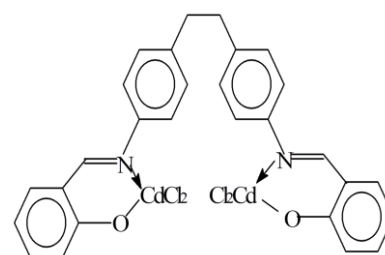
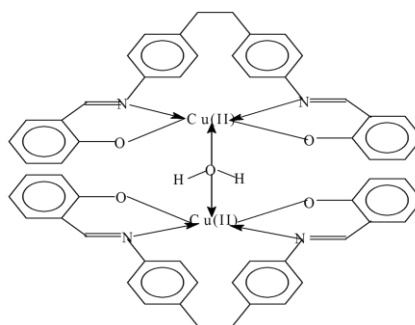


Figure I.6: Produits synthétisés par K. Kervinen et coll.

Il est important de présenter les travaux effectués dans notre laboratoire par D. Haffar et coll. [33] concernant la préparation d'une nouvelle série de complexes de métaux de transition avec le 4,4'-bis (salicylideneimino)- diphénylène (C₂₈H₂₄N₂O₂) caractérisés par analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette- visible et par voltampérométrie cyclique.

Les données spectroscopiques IR confirment l'attachement du cation aux groupes donneurs O et N du ligand. L'étude électrochimique montre que la réduction du complexe de 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 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2] / [\text{Cu}^0_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. En revanche la réduction des complexes du Co et du Cd se fait en deux étapes dont la première est la réduction du métal M (II)/M (I) et la deuxième est attribuée à la réduction du ligand dans le complexe. Les résultats ainsi obtenus confirment une structure binucléaire pour le complexe de cuivre, mononucléaire pour le complexe de cobalt et formation d'un dimère pour le complexe de cadmium.

**Complexe de Co(II)****Complexe de Cd(II)****Complexe de Cu(II)****Figure I.7:** Structures des complexes de Co(II), Cu(II) et Cd (II).

Il est important de présenter aussi les travaux de S. Issaadi et col [34] qui ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff pentadentate mais qui agit comme un ligand tétradentate : le 4,4'-bis (salicyleneimino) diphényle éther. Les complexes de Co (II), Cu (II), Zn (II) et de Cd (II) de ce dernier ont été caractérisés aussi bien par les méthodes spectroscopiques que par la DSC et la voltampérométrie cyclique. Dans ces composés, la coordination se réalise à travers le groupement phénolique OH partiellement déprotoné et l'atome d'azote de l'imine. Ces nouveaux complexes ont pour structures $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CoCl}_2)_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L})]$ et $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})] \cdot \text{Cl}_2$ respectivement. Les complexes de Cu (II) et de Cd (II) sont mononucléaires alors que les complexes de Co (II) et de Zn (II) semblent être binucléaires. L'oxydation anodique des complexes de Co(II), de Zn(II) et de Cd (II) montre seulement un pic attribué à l'oxydation du OH phénolique du ligand. En revanche, le complexe de Cu(II) s'oxyde en deux étapes à +0.68 et +0.965V/ECS correspondant respectivement aux couples redox Cu (II)/ Cu (III) et Cu (I)/Cu (II).

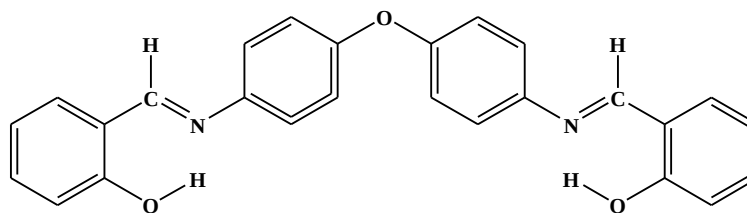


Figure I.8: Structure chimique du ligand H_2L .

Notons aussi les travaux de A. Ghames et coll. [35] concernant la détermination de la structure cristalline d'une nouvelle base de Schiff: 4,4'- bis (acétylacétone) diphényle éthanediimine (H_2L). Les complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II) et Cd (II) de ce ligand ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques telles que l'analyse élémentaire, IR, UV-vis, 1H RMN et Rayons X ainsi que par la voltampérométrie cyclique. Ces complexes ont pour formules $[CoL](H_2O)_3$, $[(NiCl_2)_2(H_2L)]$, $[CuCl_2 (H_2L)]$ et le $[(CdCl_2 (H_2L)]$ respectivement. la coordination se produit à travers le système N_2O_2 , en utilisant plusieurs tautomères. Le complexe de Ni(II) est binucléaire par contre les complexes de Cu(II), Co(II) et Cd(II) sont mononucléaires.

On peut citer aussi le travail de I. Kaabi et coll. [36], qui ont synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique base de Schiff tétradentés: 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 $[Cu (ligand) Cl_2]$ est mononucléaire tandis que les complexes de Co (II) $[Co (ligand) (CoCl_2)] Cl_2$, Cd (II) $[Cd (ligand) (H_2O) (Cd Cl_2)]$ et de Ni (II) $[NiCl_2 (ligand) NiCl_2]$ forment un dimère.

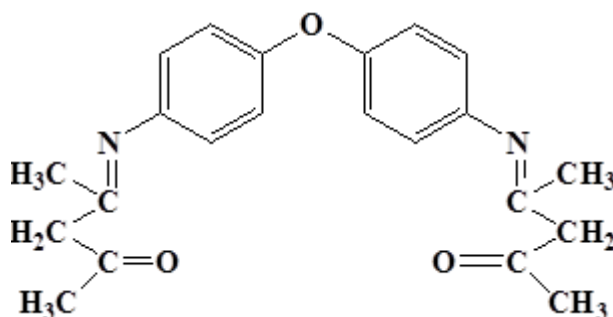


Figure I.9: Structure du ligand 4,4'-bis (Acétylacétone diphényle éther) diimine.

L. Sibous et coll qui ont synthétisé de nouveaux ligands bases de Schiff par la condensation de 2-hydroxybenzaldehyde ou de 2,4-dihydroxy- benzaldéhyde [37] et de 2,4-pentanedione [38] 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, 1H -RMN et DSC. Les Voltamogramme cycliques de ces ligands et de leurs complexes dans le DMF ont été aussi discutés.

Finalement, La synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff tétradenté : le 4,4'-bis [(4-diéthyl aminosalicylaldehyde) diphenyl méthane] diimine (H_2L), obtenu par condensation de 4,4'-diaminodiphénylméthane avec 4-diethylaminosalicylaldehyde, et de ses complexes de Cu (II), Co (II) et de Cd (II) a été décrite par S. Benabid et coll [39]. Les complexes métalliques ont été caractérisés par analyse élémentaire, UV-visible, infrarouge, EPR, Voltamétrie cyclique et par analyse thermique (DTA-TG). La coordination des ions métalliques avec le ligand se produit à travers le système N_2O_2 . De plus, l'analyse thermique indique que le ligand est plus stable que ses complexes métalliques.

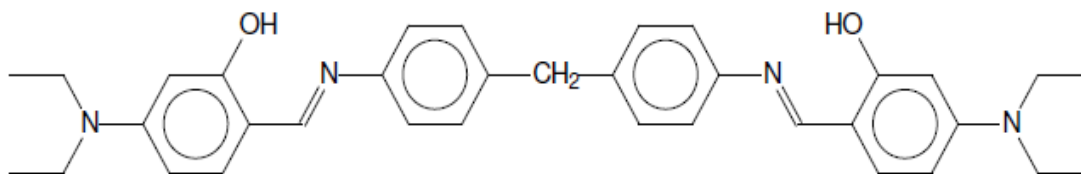


Figure I.10: Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll.

I.3. Généralités et rappels bibliographiques sur l'inhibiteur de corrosion

I.3.1. Corrosion

I.3.1.1. Définition

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [40]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène selon lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [41]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., et peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosions : chimique, électrochimique ou corrosion bactérienne.

I.3.1.2. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....); parmi ces facteurs la température et le pH qui ont une influence directe sur la vitesse de corrosion et indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont souvent une influence directe à travers la pression partielle du CO_2 [42 - 44].

I.3.1.2.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [45].

I.3.1.2.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [46].

I.3.2. Protection

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières, visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non polluantes notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, 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 (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I.3.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

I.3.3.1. Inhibiteurs de corrosion

I.3.3.1.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Un inhibiteur de corrosion est défini par le NACE (National Association of Corrosion Engineers) comme étant une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentie ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [47].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés

comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène) [48]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

Selon les cas, on distingue :

- Les inhibiteurs anodiques : ils ralentissent la réaction anodique.
- Les inhibiteurs cathodiques : ils freinent la réaction cathodique.
- Les inhibiteurs dont l'action n'intervient pas directement sur l'un des deux processus, mais plus complexe. Pour certains inhibiteurs organiques l'action inhibitrice est due à la formation d'une couche barrière plus ou moins continue qui empêche le contact direct de la solution au métal est également possible, notamment dans le cas de l'acier, la formation de couche complexe avec l'inhibiteur et les produits de corrosion [49].

I.3.3.1.2. Conditions d'utilisation d'un inhibiteur

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; là, une surveillance de l'installation s'impose [50].
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou bien l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage).
- Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface telle que peinture, graisse, huile,...etc.

I.3.3.1.3. Propriétés des inhibiteurs

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ☞ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- ☞ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ☞ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ☞ Etre efficace à faibles concentrations.
- ☞ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ☞ Etre peu onéreux [49].

I.3.3.1.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Quel que soit le mode d'action, les modifications des propriétés de surface s'effectuent d'abord par adsorption d'inhibiteur. Les espèces peuvent être adsorbées par interaction physique, c'est-à-dire par des forces électrostatiques ou de Van der Waals. La réaction d'adsorption sur le métal s'effectue rapidement mais, le processus d'adsorption – désorption est réversible alors l'inhibiteur quitte facilement la surface, par exemple par rinçage de l'échantillon ou par transfert de l'échantillon dans un milieu exempt de l'inhibiteur.

L'adsorption peut se dérouler avec une interaction chimique, c'est-à-dire avec une répartition ou un transfert de charges entre la molécule organique et les atomes du métal. L'inhibiteur est alors chimisorbé. Ce processus s'effectue en général lentement en dégageant une chaleur.

L'effet inhibiteur d'adsorption (réaction exothermique). Dans ce cas, l'adsorption est spécifique pour chaque couple inhibiteur – substrat, et le processus adsorption – désorption n'est pas tout à fait réversible. Ainsi, c'est le cas le plus favorable pour l'inhibiteur. En général, les composés organiques de ce mode d'inhibition contiennent des atomes d'azotes (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O) avec lesquels s'établit la liaison avec le substrat métallique. Les électrons libres de ces atomes permettent la chimisorption et donc la formation d'une liaison chimique entre le métal et la molécule considérée. Les mécanismes d'inhibition sont habituellement indépendants des phénomènes anodiques ou cathodiques de corrosion. La chimisorption dépend de :

- La nature et la charge de la surface du métal.
- La structure moléculaire de l'inhibiteur.
- La concentration en inhibiteur.

- La durée de contact avec l'inhibiteur.
- La distribution de la charge dans la molécule.
- Le milieu agressif [51–54].

I.3.3.1.5. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion. Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- Un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes.
- Un effet énergétique, ici l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagne d'une modification des cinétiques réactionnelles ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox (inhibiteur secondaire).

I.3.3.1.6. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec comme principale limitation, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'applications:

-Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

-L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

-La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

-Les inhibiteurs volatils, incorporation au huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

-L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [55].

I.3.3.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [56-59]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

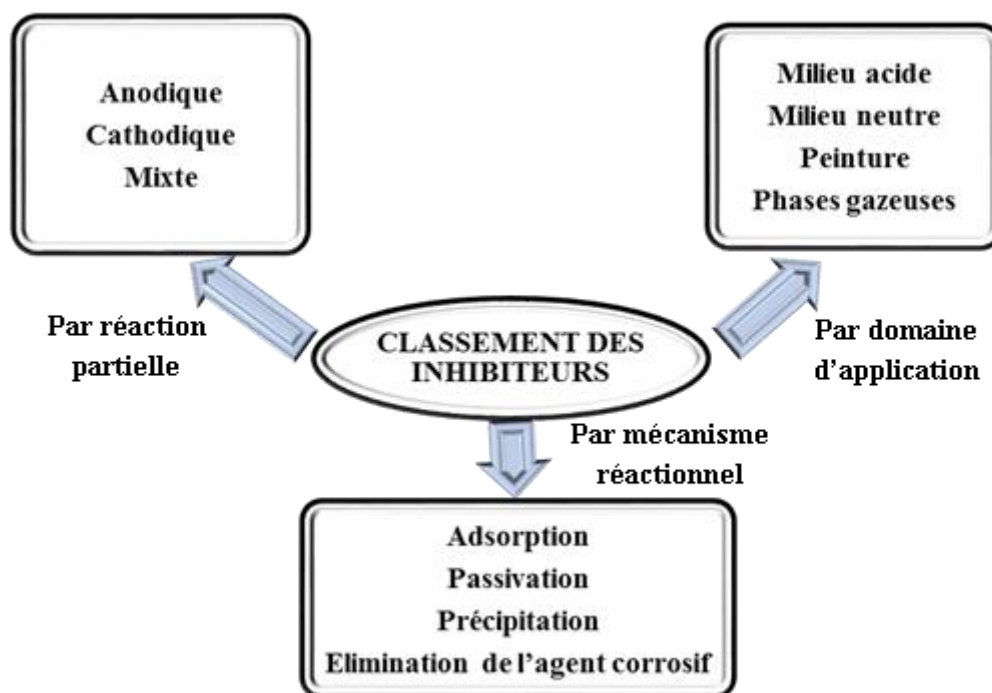


Figure I.11: Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.3.3.2.1. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés

pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [57].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide, cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine ($-NH_2$), hydroxyle ($-OH$), mercapto ($-SH$), phosphonates ($-PO_3H_2$), sulfonâtes ($-SO_3H$), carboxyle ($-COOH$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

b) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [54, 57, 58].

I.3.3.2.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), [60].

a) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé

en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

b) Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

c) Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [57].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente, suite à la formation d'un film, à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [61,62].

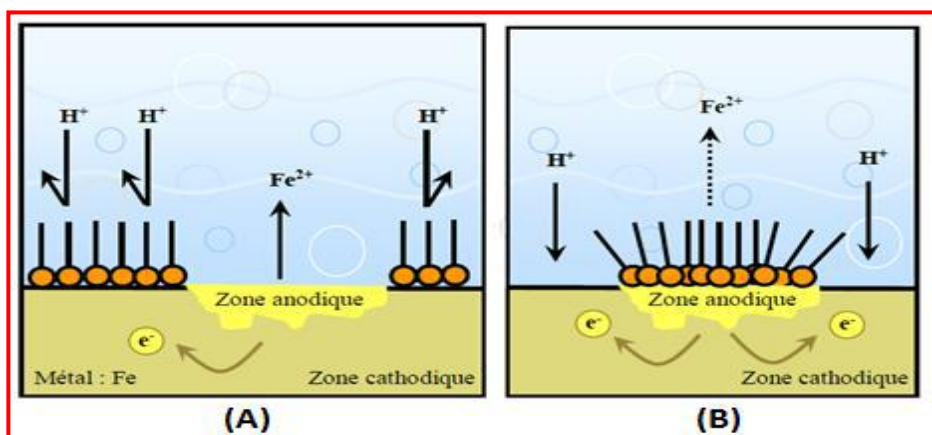


Figure I.12: Schémas représente la Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

I.3.3.2.3. Par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donatrice d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

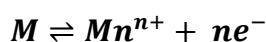
Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de la réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [56, 57, 59].

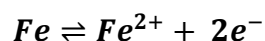
a) Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Exemple:



Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



b) Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

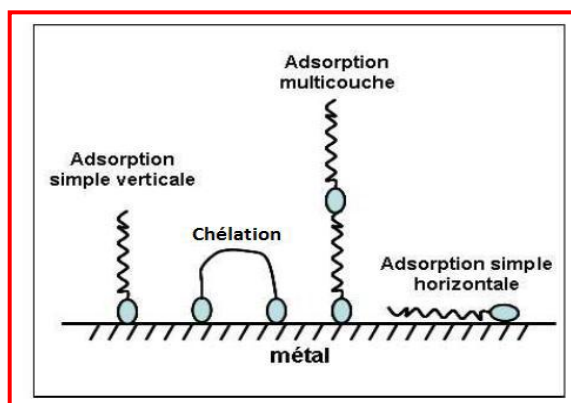


Figure I.13: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

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 atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [63]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.13.

I.3.3.3. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides

Comme introduit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides 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 diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P [64].

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

I.3.3.4. Types d'adsorption des inhibiteurs en milieu HCl [65]

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 atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués dans l'étude des inhibiteurs à base des huiles et des extraits de plantes en milieu acide chlorhydrique : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

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. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représentée par les isothermes classiques suivant :

☞ Isotherme de Langmuir

☞ Isotherme de Frumkin

☞ Isotherme de Temkin.

I.3.4. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement des molécules minérales ou organiques qui, ajoutées dans une solution en petite quantité, permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de corrosion.

Un nombre important d'articles, de revues et d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Nous allons décrire 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 des composés bases de Schiff. L'influence de quelques composés macrocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [66]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote, incluant des composés hétérocycliques, comme la pyridine, quinoléine et diverses amines ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieux acides [67, 68]. La substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement méthyle dans la pyridine entraîne une nette augmentation de son action inhibitrice [69]. L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer Armco en milieu sulfurique normale par le poly (4-vinylpyridine) (Figure I.14) a été réalisée par Abed et coll. [70]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du polymère étudié en utilisant la perte de poids et des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été montré que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin.

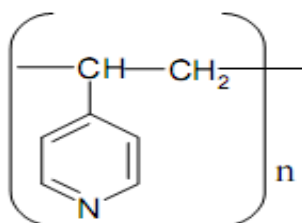


Figure I.14: Structure de Poly (4-vinylpyridine).

Le benzylidene-pyridine-2-yl-imine (A), (4-benzylidene)-pyridine-2-yl-imine (B) et (4-chloro-benzylidene)-pyridine-2-yl-imine (C) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire à 25 C° [71]. Les courbes de polarisation montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes. L'efficacité inhibitrice change avec le type du groupement fonctionnel substitué sur le cycle aromatique. L'association de l'énergie d'activation et des paramètres thermodynamiques a montré que ces bases de Schiff sont de bons inhibiteurs.

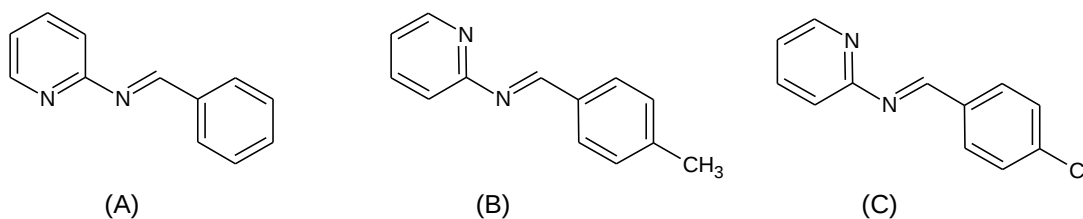


Figure I.15: Structures des bases de Schiff étudiées.

L'effet de quelques composés organiques hétérocycles sur la corrosion de l'acier en milieu acide 0,1M HCl + DMSO, a été étudié par A. Asan et coll. [72]. L'efficacité inhibitrice dépend de la concentration, du temps et des positions méta, ortho, para des groupements méthoxy SS, le 2-méthoxy SS et 2,4-diméthoxy SS agissent comme inhibiteurs anodiques à faibles concentrations et comme inhibiteurs cathodiques à des concentrations élevées à cause de l'adsorption des molécules de DMSO. Les groupements nitro en position para diminuent l'effet inhibiteur vu leur caractère électrophile.

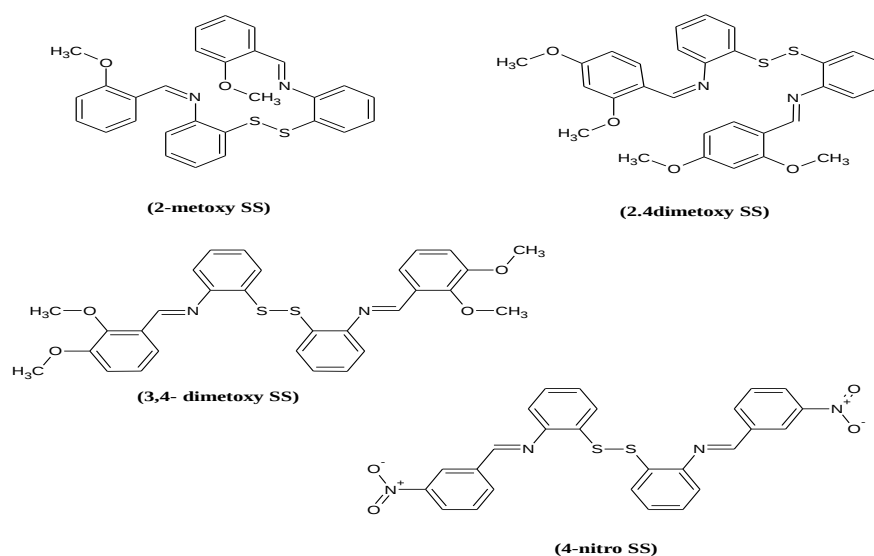


Figure I.16: Structures des bases de Schiff.

S.Issaadi et coll, ont synthétisé de nouveaux inhibiteurs de corrosion: 4,4'-bis (3-carboxaldéhyde thiophène), l'éther diphenylique de diimino (L1), le 4,4'-bis (3-carboxaldéhyde thiophène) diphenyl éthane diimino (L2), et le 4,4'-bis (2-furane carboxaldéhyde) diimine diphenyléthane (SB). Ils ont ensuite étudié l'influence sur l'inhibition de la corrosion de l'acier [73] et du cuivre [74] dans une solution d'acide chlorhydrique 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par des mesures de polarisation de Tafel. Les inhibiteurs ont montré que ces produits ont une bonne efficacité inhibitrice dans HCl 1M et que l'adsorption de L1, L2 sur la surface d'acier et de SB sur la surface de cuivre suit l'isotherme de Langmuir. Les Courbes de polarisation révèlent que les deux composés L1 et L2 sont de type mixte (cathodique / anodique) alors que le composé SB est de type anodique. L'efficacité d'inhibition (EI%) augmente avec l'augmentation de la concentration des composés. Il est suggéré que leurs effets dépendent de leurs concentrations et les structures moléculaires. Les calculs de chimie quantique ont montré que SB a une grande charge négative pour les atomes d'azote et d'oxygène, ce qui facilite son adsorption sur la surface de cuivre.

Par ailleurs, l'effet d'inhibition de la corrosion des nouveaux composés azométhines: $\text{PhN=N-C (COCH}_3\text{)=C(COCH}_3\text{)N=C}_6\text{H}_4\text{Y}$ {Y = OCH₃(SB₁), CH₃(SB₂), H(SB₃), Br(SB₄) et Cl(SB₅)} sur l'acier XC38 dans HCl 1 M, a été étudié par H. Hamani et coll. [75] en utilisant la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et l'analyse de la chimie quantique. Ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur et les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff fonctionnent comme des inhibiteurs mixtes. L'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir.

D. Daoud et coll [76] ont synthétisé un nouveau ligand à base de thiophène et ont étudié l'effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier doux XC52 dans l'acide chlorhydrique 1M et dans l'acide sulfurique 1M par des différentes méthodes telles que la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats expérimentaux ont montré que ce composé est un bon inhibiteur de corrosion et que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir. Une Corrélation entre les calculs de chimie quantique et l'efficacité d'inhibition du composé étudié a été discuté selon la méthode de théorie de densité fonctionnelle(DFT).

II. Méthodes d'étude et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. Les méthodes d'analyses physico-chimiques permettent d'identifier les produits synthétisés et d'apporter des informations sur leurs structures. Les techniques électrochimiques sont aussi mises en œuvre comme outil d'analyse de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs et de la caractérisation.

II.1. Réactifs, solvants, solutions et matériau

II.1.1. Réactifs

Les produits utilisés pour la synthèse de nos ligands sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau II.1: Propriétés physicochimiques des réactifs

Réactif	Structure générale	Masse Molaire (g/mol)	Point de Fusion (°C)	Etat physique	Source
4,4'-diamino diphényléther	$C_{12}H_{12}N_2O$	200,24	189-191	Solide	Fluka
4- diéthylaminosalicylaldehyde	$C_{11}H_{15}NO_2$	193,24	64	Solide	Fluka
2,6-diacetyl pyridine	$C_9H_9NO_2$	163,18	80 - 82	Solide	Fluka

Les sels des métaux [(CuCl₂.6H₂O), (CoCl₂.6H₂O), (NiCl₂.6H₂O), (CdCl₂.6H₂O)] (98%Prolabo) sont des produits utilisés pour les réactions de complexation.

II.1.2. Solvants

II.1.2.1. Solvants utilisés pour la synthèse et l'étude spectroscopique

Les solvants les plus utilisés sont: l'éthanol (CH₃CH₂OH 99.8% Prolabo), ou le méthanol (CH₃OH Prolabo), 1,4-Dioxane (C₄H₈O₂ Prolabo) et le toluène (C₆H₅CH₃Prolabo),...etc.

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

	<i>Ethanol</i>	<i>DMF</i>	<i>1,4-Dioxane</i>	<i>Toluène</i>	<i>Dichloro méthane</i>	<i>Acétone</i>
<i>Masse molaire (g/mole)</i>	46.07	58.08	88.11	92.15	84.93	58.08
<i>Formule</i>	CH ₃ CH ₂ OH	HCON(CH ₃) ₂	C ₄ H ₈ O ₂	C ₇ H ₈	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ COCH ₃
<i>Densité (g/cm³) à (20°C)</i>	0,81	0,948	1,04	87	1,32	0,79
<i>Point d'ébullition</i>	79	153	102	111	40	56
<i>Point de fusion</i>	-117	-60,43	11,8	-95	-94,92	-94,7

II.1.2.2. Solvant utilisé pour l'étude électrochimique

Toute étude électrochimique nécessite que le milieu soit formé et que le solvant et le sel support présentent une bonne conductivité. [77] Dans le domaine requis pour l'étude, le solvant doit être électro-inactif, doit avoir une stabilité thermique et solubiliser les espèces électroactives et le sel support. On a utilisé comme solvant organique le diméthylformamide (DMF 99% Prolabo) de ce fait le solvant doit remplir les conditions suivantes:

- Ni oxydable, ni réductible dans le domaine de travail exploré.
- Possédant une stabilité thermique.
- Solubilise les espèces électroactives et l'électrolyte support.
- Ne soit pas trop visqueux, ni volatile pour éviter le changement de concentrations pendant les mesures.

Nous avons choisi dans notre travail le diméthylformamide (DMF) car il présente toutes les caractéristiques d'un solvant fortement dissociant à travers sa constante diélectrique et son moment dipolaire assez élevés.

II.1.3. Electrolyte support

Pour mettre en œuvre une méthode classique, il est nécessaire de disposer d'un milieu conducteur; pour cela on a utilisé le tétrabutylammonium perchlorate (DMF -TBAP 0,1M). Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes:

- Il doit être assez soluble, se dissocie dans le solvant d'étude et ajouté à une concentration de 10 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électroactive.
- Il permet de maintenir pratiquement constants les coefficients d'activité des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive au courant de migration est négligeable.
- Son domaine de non électroactivité doit être le plus large possible [77].

II.1.4. Solution agressive

La solution agressive utilisée est constituée de l'acide chlorhydrique HCl 37% (E.Merek) préparée dans l'eau bi-distillée.

II.1.5. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier XC48. La composition de l'acier XC48 est donnée dans le tableau II.3. [78].

Tableau II.3: Composition chimique de l'acier au carbone XC48 en pourcentage massique.

C.....	0.09	V.....	0.043
Si.....	0.058	Ti.....	0.001
Mn.....	0.91	Nb.....	0.056
P.....	0.014	Al.....	0.044
S.....	0.002	Fe.....	98.782

II.2. Techniques expérimentales utilisées

La caractérisation des produits réactionnels est basée essentiellement sur les méthodes spectroscopiques. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique elle absorbe une certaine quantité d'énergie ce qui entraîne des modifications atomiques ou moléculaires. On obtient plusieurs types d'excitation suivant le rayonnement de la radiation. Les méthodes les plus utilisées sont:

- Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) (excitation électronique).
- Spectroscopie Infrarouge (IR) (déformation des liaisons).
- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (^1H -RMN) (excitation spins électronique).
- Chromatographie sur couche mince (CCM).

- Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).
- Analyse Élémentaire.
- Diffraction des Rayons X
- Point de fusion.

II.2.1. Méthodes spectroscopiques et thermiques

II.2.1.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICOM relié à un-micro-ordinateur version vision 32. La concentration des produits $C = 10^{-4}$ mol/l prise dans une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 190 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm. La transition électronique $\pi-\pi^*$ met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$ (Figure II.1)

La liaison σ étant en générale très forte, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma-\sigma^*$ est très élevée.

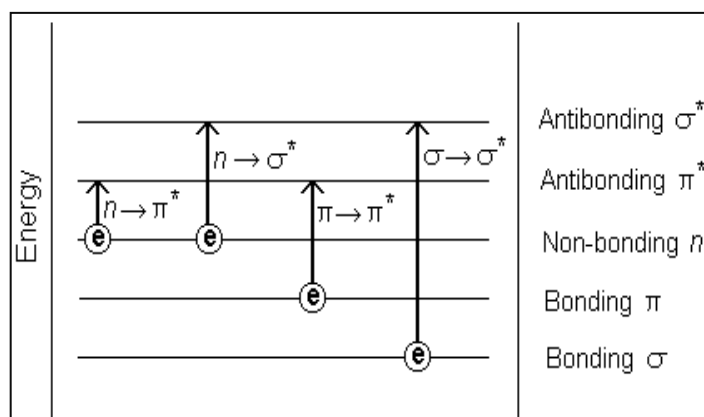


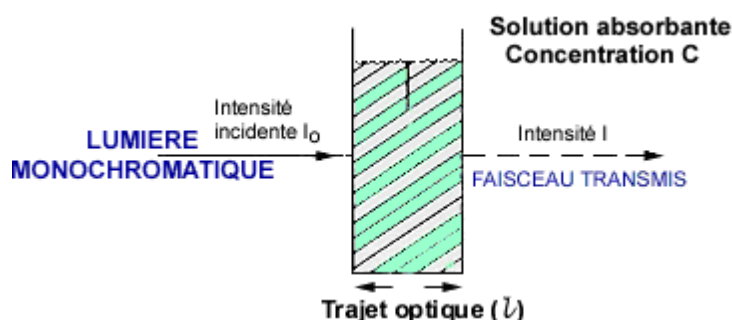
Figure II.1: Energies relatives de quelques types de transitions électroniques.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (paire d'électrons non-liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire anti-liante σ^* est appelée transition $n-\sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma-\sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non-liantes n sont plus élevés que ceux des orbitales liantes σ .

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou conjugué avec un tel système une transition d'énergie encore plus faible pouvant se produire, c'est la transition $n-\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* anti-liante.

II.2.1.1.1. Densité optique

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle.

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

- ☞ I_0 : est l'intensité de la lumière incidente
- ☞ I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- ☞ l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- ☞ C : est la concentration des espèces absorbantes
- ☞ k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire: $\log (I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$

- ☞ $\log (I_0/I)$: est appelé absorbance (A)
- ☞ $I/I_0 = T$: est la transmission
- ☞ $\% T$: est la transmittance
- ☞ ϵ : est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si c 'est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \varepsilon l C$$

II.2.1.1.2. Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...etc.).[79].

II.2.1.2. Spectroscopie d'Absorption Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à la vibration de l'énergie de vibration moléculaire.

L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons .Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence. [80].

L'infrarouge est un spectre visible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes, seule la zone centrale de l'IR dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 μm à 16 μm est habituellement explorée pour les déterminations structurales. Les radiations sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde: $\nu = 1/\lambda$, donc son domaine s'étend entre 4000 et 625 cm^{-1} ($10^{-4}/2.5 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $10^{-4}/16 = 625 \text{ cm}^{-1}$).

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations:

- vibration d'élongation (onde valence): oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance;
- vibration de déformation: oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties:

- Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} , cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisée le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther...etc.

Cette méthode spectrale est utilisée comme moyen d'identification des composés organiques et d'analyse quantitative. La spectroscopie IR permet d'analyser la matière sous trois états : gazeux, liquide et solide.

L'analyse de l'échantillon peut se faire par les méthodes suivantes:

- En phase gazeuse dans une cellule spéciale.
- En solution en utilisant un solvant de référence.
- En pastille de KBr.
- En film.

Les spectres IR des ligands et de leurs complexes métalliques ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 150mg de KBr) sous une pression de 10 tonnes /cm².

II.2.1.3. Résonance Magnétique Nucléaire du proton H (¹H-RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux datent de 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell. La RMN permet d'étudier les composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et en biochimie.

La RMN tire des informations de l'interaction pouvant apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on les soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.

Principe de la RMN

Certains éléments atomiques ont un moment angulaire de spin non nul. Cela leur confère des propriétés magnétiques qui peuvent être étudiées en leur appliquant un champ magnétique externe avec lequel ils interagissent.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon, les noyaux de celui-ci deviennent:

- Soient alignés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus basse).
- Soient opposés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus haute).

La différence d'énergie entre ces deux niveaux, notée ΔE_n , correspond à une fréquence électromagnétique particulière notée ν_0 (fréquence de Larmor) et donnée par l'expression de Bohr. [27].

$$\Delta E_n = h \nu_0 \quad \text{Avec} \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$$

Les mesures de RMN sont effectuées sur spectromètre à impulsions UNITYI nova 500 de Variant, piloté par le logiciel Solaris VNMR du même fabricant installé sur une station de travail Sun. Sur ce type d'appareil, toutes les transitions sont excitées simultanément par irradiation avec une impulsion multifréquence (large bande), puis l'ordinateur transforme les interférogrammes ainsi obtenus en un spectre conventionnel par une opération mathématique (transformée de Fourier). Les déplacements chimiques δ des différents signaux sont exprimés en p.p.m par rapport au signal de référence standard interne, le tétraméthylsilane (TMS). Pour chaque élément possédant un moment magnétique nucléaire permanent, ces déplacements sont caractéristiques de son environnement nucléaire et électronique dans la molécule. Le solvant deutéré utilisé pour les mesures RMN dans le présent travail est le DMSO- D_6 (D^r Glaser SA). La température de travail a été fixée à 27°C.

II.2.1.4. Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince repose essentiellement sur des phénomènes d'absorption. La phase mobile est un solvant (ou mélange de solvants) qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium [81].

Une très faible quantité de produit en solution est déposée à 1 cm du bord inférieur de la plaque et entraînée vers le haut par le solvant (éluant). Chaque produit est entraîné à des hauteurs différentes et caractérisé par son rapport frontal (R_f) qui est défini par la formule:

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}}$$

☞ d_{sub} : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tâche)

☞ d_{sol} : Distance parcourue par le front du solvant.

Les résultats de cette technique:

- Dépistage qualitatif rapide.

- Toute quantification reste approximative (taille et intensité de la tâche à l'examen, lecture optique des tâches).

La pureté du ligand et de ses complexes synthétisés a été contrôlée par CCM en utilisant des plaques en gel de silice, avec une révélation des produits utilisant une lampe UV multibandes 365 nm model VL-6.L.

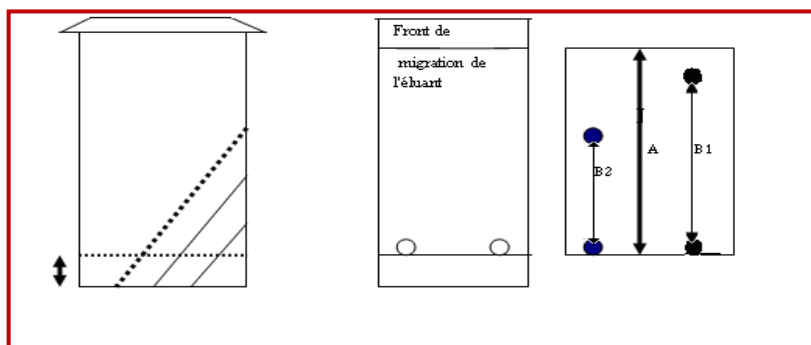


Figure II.2: Chromatographie sur couche mince.

II.2.1.5. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

La calorimétrie 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 transitions (exothermiques ou endothermiques) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de températures. Dans notre cas, nous avons utilisé cette technique pour mettre en évidence le changement d'état des ions modifiants de ligand et ses complexes métalliques lors d'une augmentation de température.

Ce changement d'état se manifeste par un endotherme similaire à une fusion. Nous avons utilisé une DSC 30 Mettler. La masse d'échantillon dans la capsule est comprise entre 5 et 10 mg. Les capsules sont soumises à un flux d'Argon à 5 ml. min^{-1} afin d'éviter d'activer tout processus de dégradation qui est facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 0°C à 400°C à la vitesse de 10°C/min . La calibration de l'appareillage est vérifiée quotidiennement par la mesure de la température ($156,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$) et de l'enthalpie de fusion ($28,4 \pm 0,5 \text{ J.g}^{-1}$) de l'indium à 10°C/min sous un flux d'Argon (Figure. II.3).

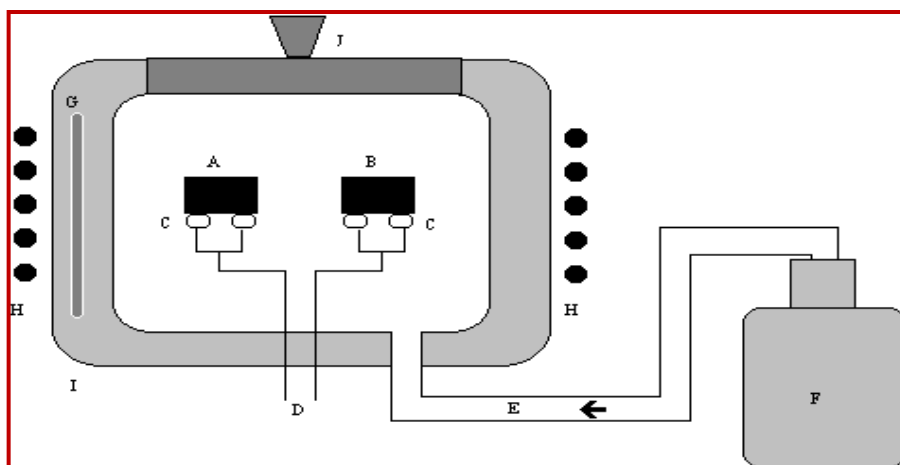


Figure II.3: Système de Calorimétrie Différentielle à Balayage.

- ☞ **A** : Creuset contenant l'échantillon.
- ☞ **B** : Creuset vide (référence).
- ☞ **C** : Thermocouples.
- ☞ **D** : Mesure de DT entre les deux creusets.
- ☞ **E** : Injection N₂ liquide (régulée par G).
- ☞ **F** : Container d'azote liquide.
- ☞ **G** : Sonde de platine.
- ☞ **H** : Circuit de thermostatisation.
- ☞ **I** : Four.
- ☞ **J** : Couvercle.

II.2.1.6. Analyse Élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au niveau du laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman «Centre de la recherche scientifique MICHEL- ANGE AUTEUIL» de l'université de Lille 1, France.

Le but de l'analyse élémentaire ou microanalyse est la détermination de la formule globale d'un composé organique par les pourcentages en masse de chaque élément présent dans la molécule.

Les analyses sont réalisées sur un analyseur élémentaire Thermo Finnigan EA 1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons et d'une colonne chromatographique Porapak. Le système est géré par le logiciel Eager 300. Les éléments dosés sont C, H, et N. Les résultats sont fournis avec une précision absolue de $\pm 0,2 \%$ et sont validés pour deux

essais minimum. La masse minimale des échantillons est de 10 mg pour réaliser deux mesures cohérentes.

La combustion de l'échantillon a lieu à haute température (940°C) en présence d'anhydride tungstique (WO_3) sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15s). Cette décomposition donne du CO_2 , H_2O , SO_2 , NO_x , les oxydes d'azote sont réduits en N_2 (azote) par du cuivre. Tout le système est balayé par un courant d'hélium.



Figure II.4: Appareil d'analyse élémentaire.

Les produits de combustion (gazeux) sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse (colonne remplie Chromosorb, détecteur à catharomètre) sous les conditions déterminées par le constructeur (ne varient pas). Les résultats sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

Pour l'oxygène : Pyrolyse des échantillons sous courant d'hélium et chromatographie en phase gazeuse avec une phase stationnaire gaz-solide du composé formé : CO. A cause du système de remplissage du tube de réaction, le dosage de l'oxygène ne peut être réalisé avec les échantillons contenant du fluor. [82].

II.2.1.7. Diffraction des rayons X

Cette technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier. L'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des

structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon et diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

II.2.1.8. Méthodes de mesure du point de fusion : Banc köfler

Diverses techniques permettent de mesurer cette valeur. Une des plus courantes est l'utilisation d'un **banc Köfler**. Cet appareil est constitué d'une plaque chauffante avec un gradient de température et d'une échelle de température. La mesure est rapide et précise à plus ou moins un degré Celsius mais ne convient que pour des substances dont la Tf est inférieure à 250°C.

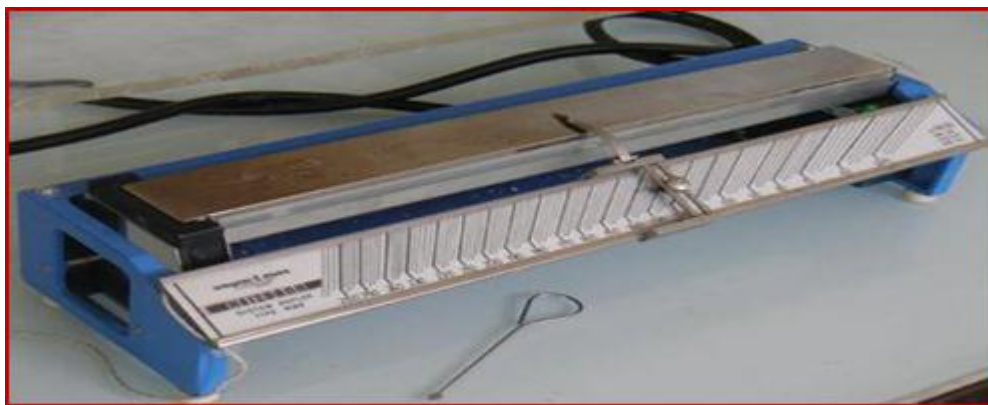


Figure II.5: Banc Köfler

☞ Mode opératoire du banc Köfler

Mettre sous tension le banc pendant 30 minutes avant d'être utilisé afin que la température se stabilise.

La mesure s'effectue en 3 étapes:

- détermination approximative de la température de fusion.
- étalonnage du banc avec une substance étalon.
- détermination précise du point de fusion.

- 1) Placer sur la plaque chauffante dans la zone froide, une pointe de spatule de substance en poudre à tester. Faire une ligne avec la poudre de sorte qu'elle fasse un angle d'environ 45°C. A l'aide d'une petite spatule, faire progresser lentement la substance

vers la zone chaude en conservant l'angle de 45 °C. Lorsque les premiers grains fondent, placer le stylet pour connaître la température approximative.

- 2) Nettoyer le banc avec un coton imbibé d'alcool en partant de la zone chaude à la zone froide.
- 3) Procéder comme précédemment avec une substance étalon dont le point de fusion est le plus proche possible de la valeur trouvée précédemment. Régler le curseur sur la valeur théorique de la T_f de la substance étalon. Le banc étant étalonné, ne plus dérégler le curseur jusqu'à la fin des mesures.
- 4) Après avoir nettoyé à nouveau le banc, recommencer l'opération avec la substance à tester. Lorsque les grains fondent, placer le stylet à la limite solide-liquide et lire la température de fusion indiquée sur le curseur. [27].

II.2.2. Techniques électrochimiques utilisées

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires. 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 l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif par les tracés des courbes intensités - potentiel (Voltammogrammes ou courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (potentiels d'oxydoréduction, courant de corrosion, taux d'inhibition, résistance de transfert de charge,...ect).

Le dispositif utilisé pour notre étude électrochimique est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant d'obtenir les caractéristiques électrochimiques. Le schéma global de l'installation est le suivant:

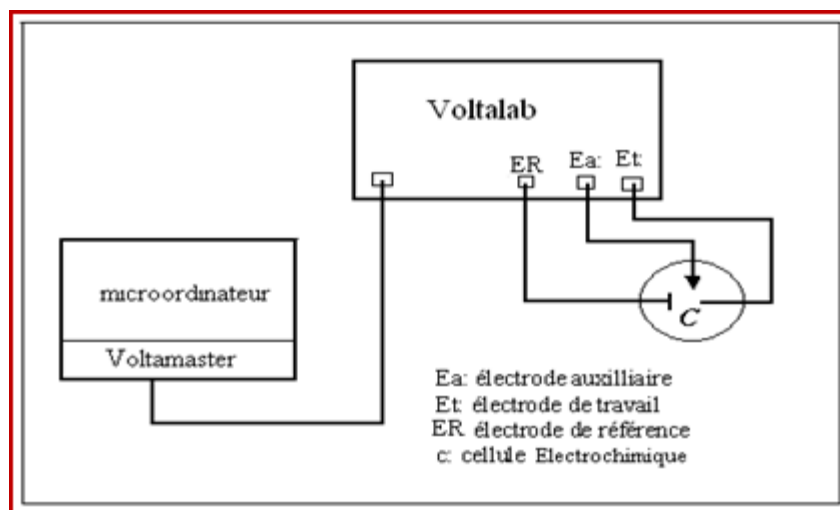


Figure II.6: Schéma électrique utilisé pour l'étude électrochimique.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage à trois électrodes. La contre électrode (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés potentiodynamiques) est constituée soit d'un fil de platine de 1mm de diamètre pour la caractérisation électrochimique du ligand et de ses complexes métalliques, soit d'une plaque mince de platine, carrée, de 4 cm² de surface pour l'étude de la corrosion, et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).

L'électrode de travail utilisée pour la caractérisation électrochimique des ligands et de leurs complexes métalliques est sous forme soit d'un disque de platine de 1 mm de diamètre, ou bien d'un barreau cylindrique d'acier au carbone XC48 à analyser (0.28 cm²). La surface latérale du cylindre a été revêtue d'une gaine thermorétractable étanche afin d'exposer à la solution agressive seulement la section droite de l'électrode (cette électrode est réalisée au laboratoire d'Optique et Mécanique de Précision). Avant chaque manipulation, l'électrode a été polie à l'aide de papier émeri de granulométrie décroissante allant de 220 jusqu'à 4000 puis rincée plusieurs fois par l'eau bi-distillée et l'acétone.

Dans le cas de la caractérisation électrochimique des ligands et de leurs complexes, les solutions doivent être dégazées avant chaque mesure pendant 20 min par barbotage d'azote.

II.2.2.1. Voltampérométrie cyclique (méthode stationnaire)

La voltampérométrie cyclique est la mesure des variations du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Les courbes obtenues donnent des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.

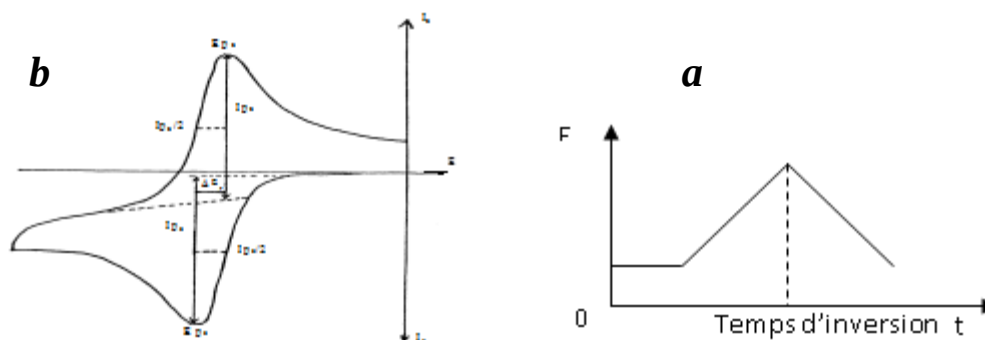


Figure II.7: (a) : Allure d'un voltamogramme cyclique et ses principales grandeurs.

(b) : balayage cyclique de potentiel.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique :

- ☞ **i_{pa} , i_{pc}** : courants de pics anodique et cathodique.
- ☞ **E_{pa} , E_{pc}** : potentiels de pics anodique et cathodique.
- ☞ **$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$** : potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
- ☞ **ΔE_p** : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

1)-Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \text{ A n}^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

Le potentiel de pic est donné par l'expression:

$$E_p = E_{1/2} - 0,029 / n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(E_{pc} - E_{pa}) = 0,059/n \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

2)-Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide (quasi-réversible), le courant est donné par la relation:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \text{ A.n}^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} K_s v^{1/2}$$

3)-Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient:

$$i_p = 2,99 \times 10^5 \text{ A.n} (\alpha.n)^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

- ☞ D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)
- ☞ C : concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)
- ☞ n : nombre total d'électrons transférés
- ☞ v : vitesse de balayage (V/s)
- ☞ A : surface de l'électrode (cm^2)
- ☞ I_p : intensité du courant du pic (A)
- ☞ α : coefficient de transfert de charge
- ☞ K_s : constante de vitesse.

L'enregistrement des voltamogrammes cycliques est assuré par un potentiostat type Voltalab32 (Radiomer, 100V/1A type DEA 332), assisté par un microordinateur et relié à une interface adéquate (type IMT101) dotée d'un logiciel voltamaster 02 permettant l'acquisition des données et la détermination des différents paramètres électrochimiques.

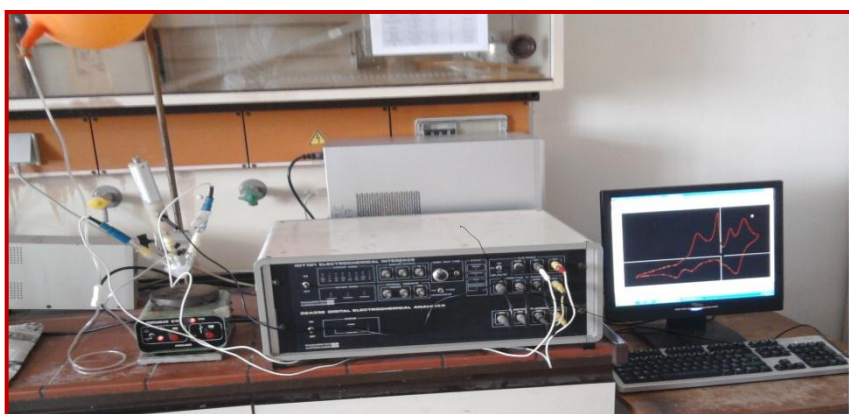


Figure II.8: Voltamaster 32

II.2.2.2. Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons employé la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur de nos ligands. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I=f(E)$ de Butler-Volmer et les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(I) = f(E)$ (I la densité de courant) (Figure. II.9), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $I_{corr}(A/cm^2)$. A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

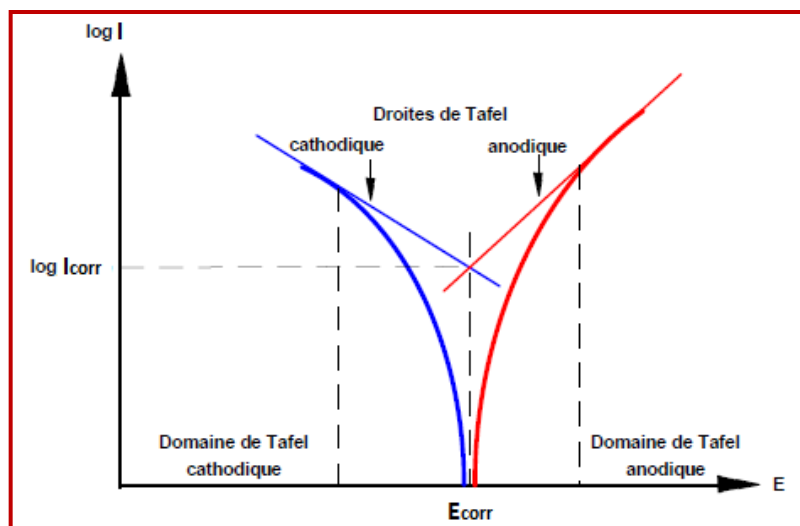


Figure II.9: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations:

Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

Les courbes $E=f(\log I)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Les courbes de polarisation ont été effectuées au moyen d'un Voltalab. 40, muni d'un potentiostat PGZ301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltamaster 4. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 0,5 mV/s. Les densités du courant de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linéaire des courbes de Tafel, aux points de 250 mV plus positifs et plus négatifs que E_{corr} .

II.2.2.3. Méthode d'Impédance Electrochimique SIE (méthode transitoire)

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

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) (Figure II.10) de faible amplitude (quelque millivolt) et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire.

Le signal d'entrée est donné par: $e = E \cdot \sin(\omega t)$

Le signal de sortie (ou la réponse) est donné par: $i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi)$.

Où

☞ φ : angle de phase.

☞ ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$)

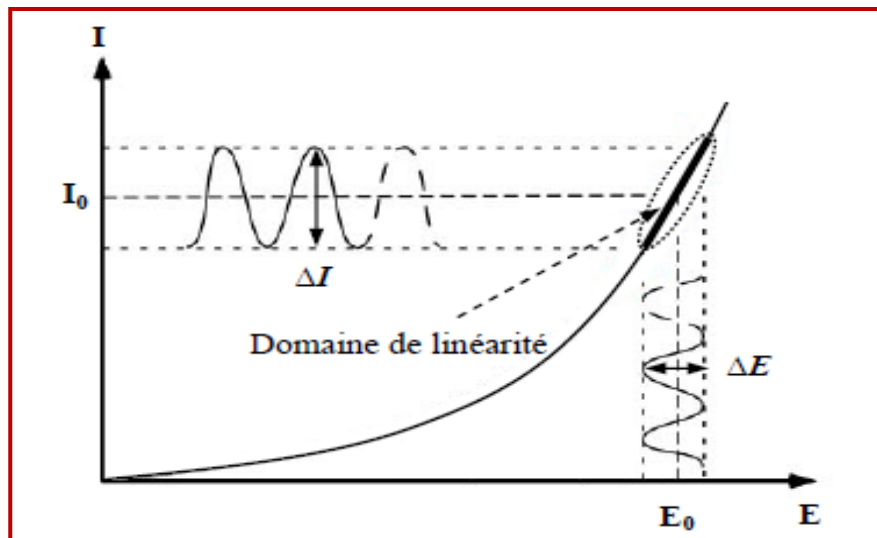


Figure II.10: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformée dans le plan de la place, définit la fonction de transfert qui est l'impédance $Z = e/i$. Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes imaginaires ($-Im$) en fonction de réelle (Re), Cette impédance est donnée par:

$$Z = Re(Z) - j Im(Z), \text{ notée aussi } Z = R - j X$$

Les valeurs physiques recherchées sont: la fréquence, le déphasage et le module Z comme nous l'avons récapitulé dans le tableau suivant:

Tableau II.4: Valeurs physiques recherchées par spectroscopie d'impédance.

<i>symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
<i>Z</i>	Module	Ohm
<i>Q</i>	Déphasage	Radian
<i>R=Z.cos Φ</i>	Partie réelle	Ohm
<i>X=Z.sin Φ</i>	Partie imaginaire	Ohm
<i>W</i>	Fréquence circulaire	rd/s
<i>f</i>	Fréquence	Rd
<i>C</i>	Capacité	Farad

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$|Z| = (\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z))^{1/2}$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur définit la phase Q qui est donné par:

$$\tan \phi = \text{Im}(Z)/\text{Re}(Z) \quad \text{ou} \quad \tan \phi = X/R$$

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent.

Différents modèles ont été proposés [83, 84], ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

II.2.2.3.1. Représentation du spectre d'impédance

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de Z ($|Z|$) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (ϕ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part. L'impédance peut être représentée aussi dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement Re et $-\text{Im}$. Cette représentation paramétrique en fréquence est appelée diagramme de Nyquist. Il est important de noter que la fréquence où l'impédance est définie dans cette présentation. En électrochimie, les composantes imaginaires négatives sont présentées vers le haut sur l'axe des ordonnées.

Dans ce travail, nous avons choisi cette dernière pour représenter nos diagrammes. Les figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples :

a) Transfert de charge

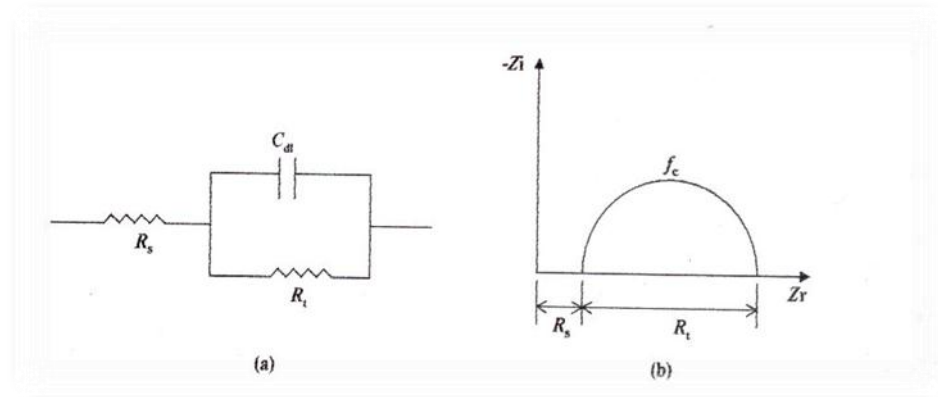


Figure II.11: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure II-11. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique). En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation, la pente de la courbe courant – potentiel stationnaire au point de fonctionnement (E_p , j_p).

b) Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation (R_p) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.12), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_W . Elle est représentée par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_W = \frac{RT}{2 \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \cdot \omega^{-0.5} \text{ Avec } \sigma = \frac{RT}{2 \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2}$$

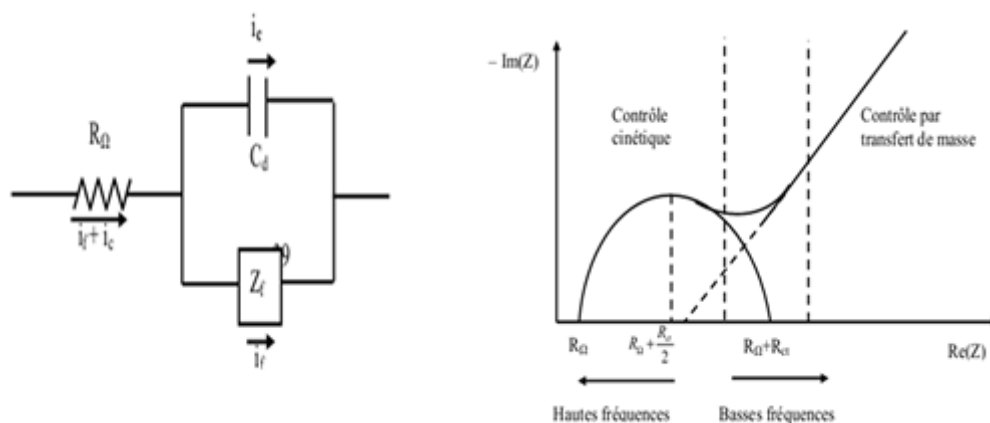


Figure II.12: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

II.2.2.4. Microscopie à Force Atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) ou force de microscopie à balayage (SFM) est un type de très haute résolution de microscopie à sonde à balayage, qui démontre la résolution de l'ordre de fractions de nanomètres, plus de mille fois mieux que la limite de diffraction optique. Le précurseur de l'AFM, le microscope à effet tunnel, a été développé par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer au début des années 1980, un développement qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Binnig a inventé le microscope à force atomique et la première mise en œuvre expérimentale a été faite par Binnig, Quate et Gerber en 1986. [85]. La première disponible dans le commerce microscopie à force atomique a été introduite en 1989. L'AFM est l'un des outils les plus importants pour l'imagerie, la mesure et la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique. L'information est recueillie par sensation de la surface avec une sonde mécanique.



Figure II.13: Microscope à Force Atomique.

☞ Principes de base

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine appelée le «porte à faux» (Figure II.14), positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre.

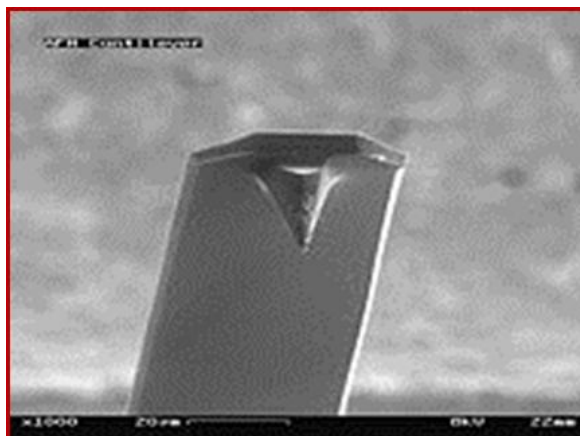


Figure II.14: Porte à faux.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- le mode contact.
- le mode contact intermittent ou mode Tapping.
- le mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

- ☞ Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives: la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- ☞ Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- ☞ Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue alors sur la déviation de la fréquence de résonance.

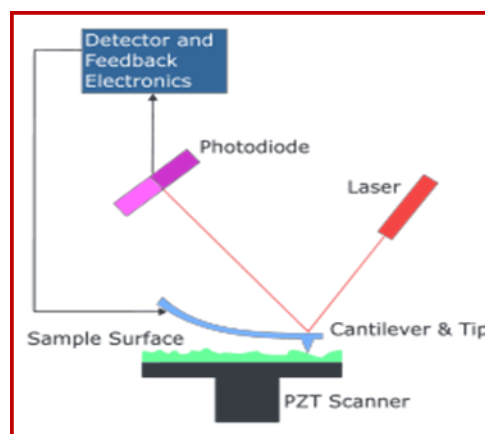


Figure II.15: Principe de l'AFM

II.2.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (**MEB** ou **SEM** en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

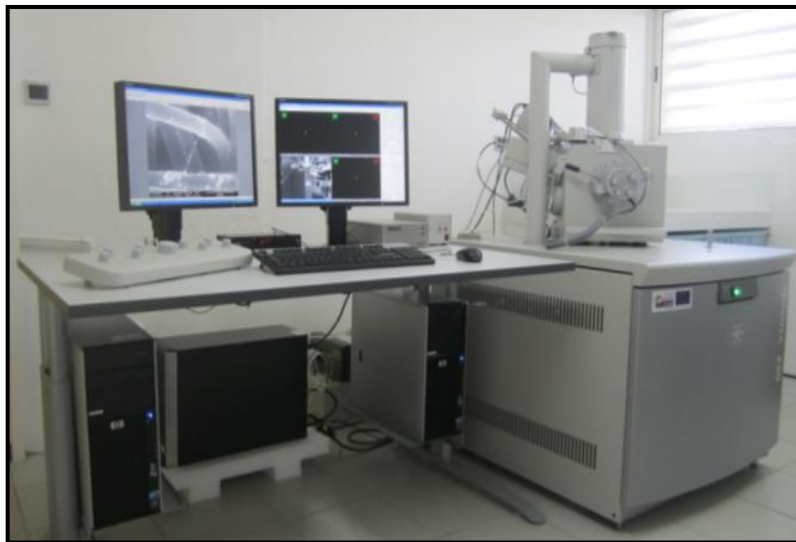


Figure II.16: Microscopie Electronique à Balayage JEOL JSM-6340F.

II.2.2.5.1. Interaction Electron – Matière

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. [86].

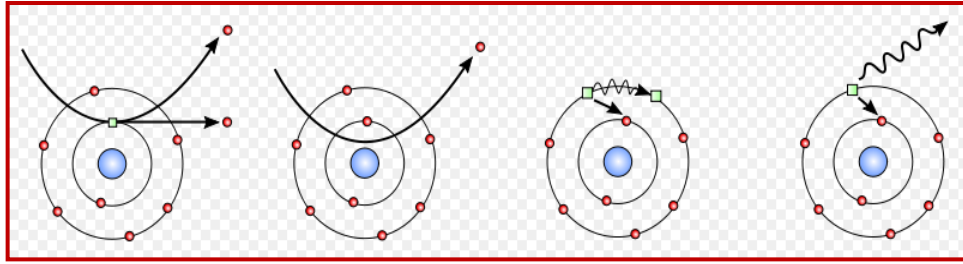


Figure II.17: Interaction Electron – Matière.

II.2.2.5.2. Utilisation du Microscope Electronique à Balayage

Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, des bactéries, de matériaux. La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre).

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique et électrochimique

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation par les techniques spectroscopiques, thermiques et électrochimiques de deux nouveaux ligands bases de Schiff et de leurs complexes métalliques [Cu(II), Co (II), Cd (II) et Ni(II)].

III.1. Synthèse des ligands et de leurs complexes métalliques

III.1.1. Synthèse des ligands bases de Schiff

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des ligands est analogue à celui de Yue-Peng Cai et coll. [81], Frédéric Averseng et coll. [87] et par Pedro E. Aranha et coll. [88]. Cette méthode consiste à mettre la diamine aromatique 4,4'-diaminodiphényl éther en contact avec le 4-diéthyle aminosalicylaldéhyde et le 2,6-diacetyl pyridine pour fournir respectivement le ligand H₂L, et le ligand L2. Les réactions se réalisent en solution d'éthanol à chaud (à reflux) selon le Schéma réactionnel suivant:

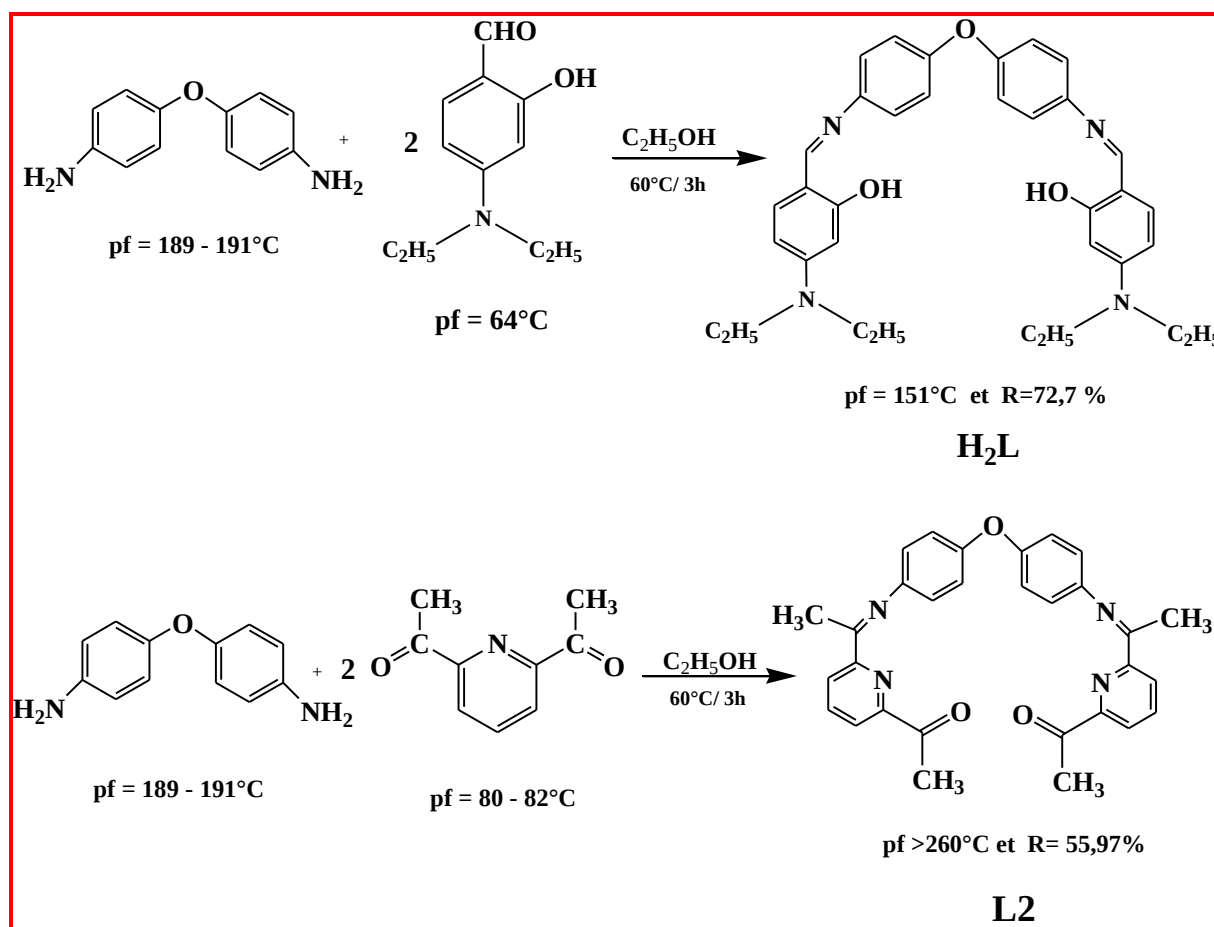


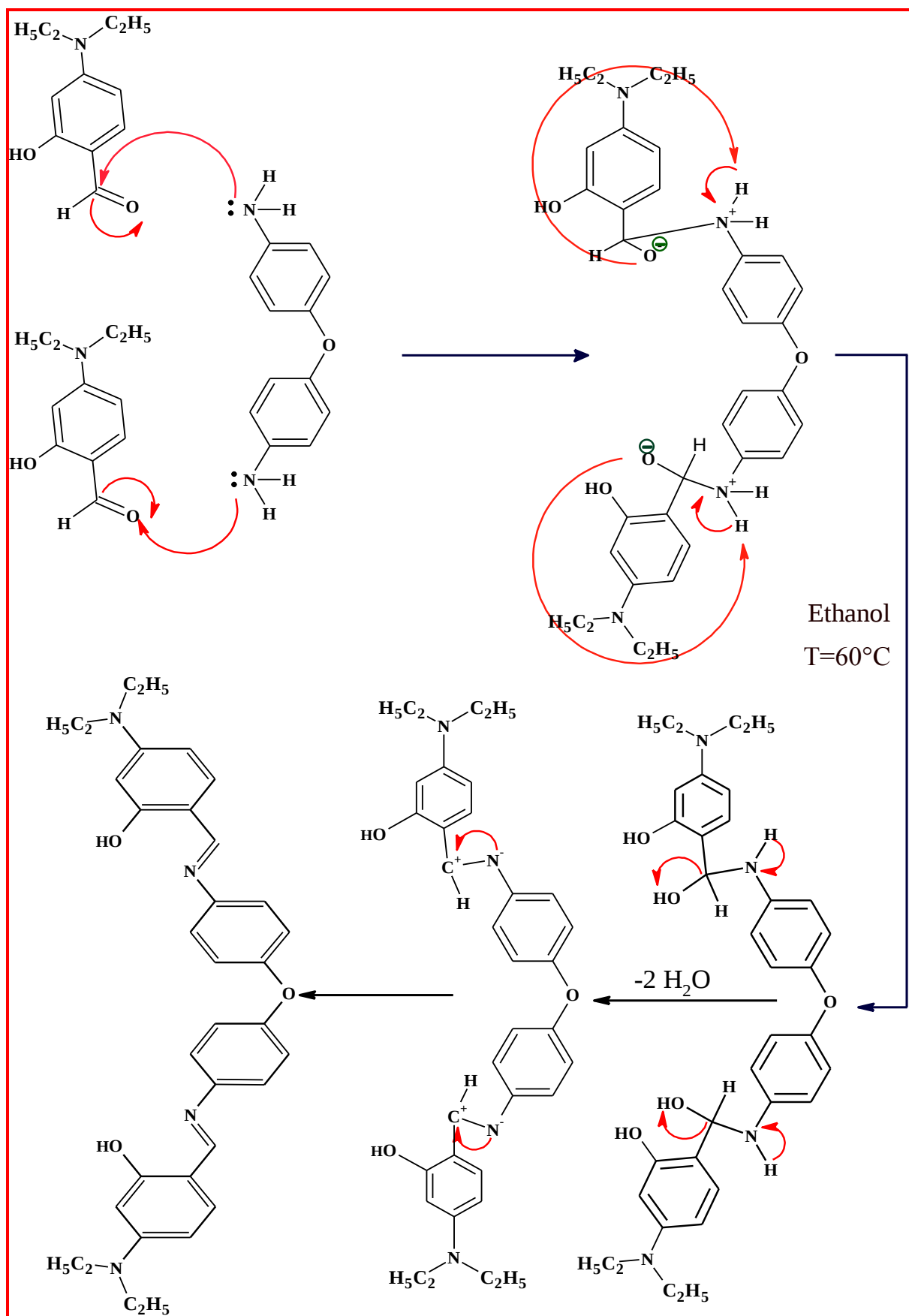
Schéma III.1: Procédure générale de la synthèse des ligands.

III.1.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml, on dissout 1 mmoles (0,2 g) de 4,4'-diaminodiphényl éther dans 10 ml d'éthanol (C_2H_5-OH) à reflux et sous agitation pendant 10 min. Après solubilité totale, on ajoute goutte à goutte 2 mmoles (0,38 g) de 4-diéthyle aminosalicylaldéhyde ou 2 mmoles (0,32 g) de 2,6-diacetyl pyridine dissout dans 5 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation thermique et sous azote à reflux pendant trois heures. Les produits obtenus sous forme de précipité solide de couleur jaune sont récupérés par filtration sous vide, lavés deux fois avec l'éthanol chaud, ensuite séchés sous vide. Après recristallisation dans le toluène du premier produit H₂L, et dans le dichlorométhane dans le cas du deuxième L2. Les produits sont récupérés avec des rendements respectifs de 72.7% (151°C), et de 55,97%, (>260°C).

III.1.1.2. Mécanisme réactionnel

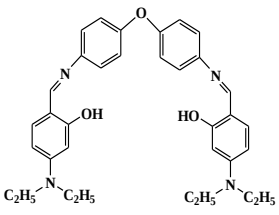
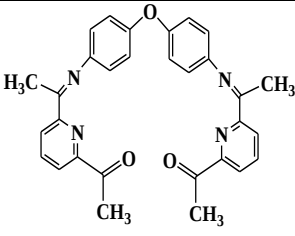
Le procédé de condensation du 4,4'-diaminodiphényl éther avec les réactifs: 4-diéthyl aminosalicylaldéhyde et le 2,6-diacetyl pyridine a lieu selon le mécanisme réactionnel décrit dans le schéma III.2.

Schéma III.2: Mécanisme réactionnel du ligand H_2L .

III.1.1.3. Propriétés des ligands synthétisés

Les ligands préparés sont des composés solides, de couleur jaune et leurs propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des ligands bases de Schiff synthétisés.

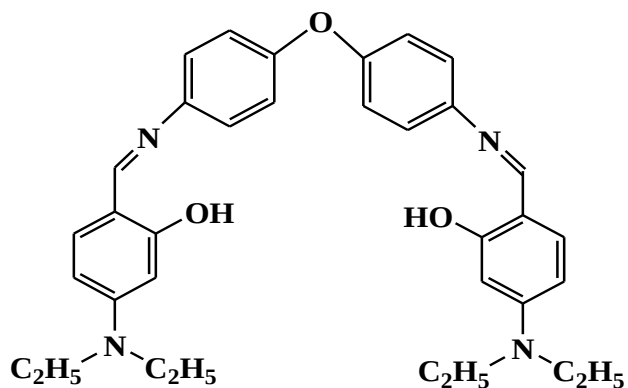
Nom et structure Chimique proposée	formule	masse moléculaire (m/z) (g/mol)	point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Solvant	abréviation
	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_3$	550,69	151 $^{\circ}\text{C}$	Ethanol	H₂L
4,4'-bis (4-diéthylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphényléthèr diimine					
	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$	490,55	>260 $^{\circ}\text{C}$	Ethanol	L2
4,4'-bis (2,6-diacetyl pyridine) diphényléthèr diimine					

III.1.1.4. Caractérisations des ligands

Les produits synthétisés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques classiques à savoir:

- Diffraction des Rayons X
- Spectroscopie Infrarouge (IR).
- Analyse Élémentaire.
- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (^1H -RMN).
- Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).
- Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)

III.1.1.4.1. Caractérisation du ligand H₂L



a) Diffraction des Rayons X

L'analyse par la diffraction des Rayons X; nous a permis de confirmer la structure du ligand synthétisé qui est le 4,4' bis (4-diéthylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphényléthèr diimine:

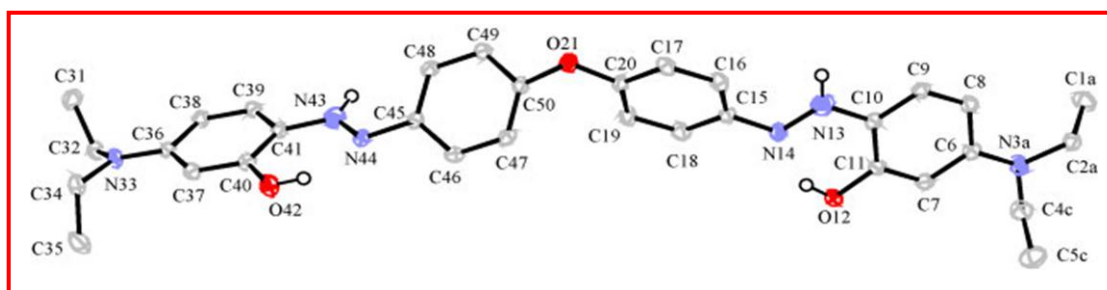


Figure III.1: Structure du ligand à partir de la diffraction des rayons X.

b) La spectroscopie Infrarouge (IR)

Les caractéristiques spectroscopiques du ligand H₂L enregistrés en milieu solide sur pastille de KBr sont regroupées dans le tableau III.2:

Tableau III.2: Valeurs d'absorption du ligand H_2L à l'état solide.

Vibration	Bande d'absorption (cm^{-1})
<i>v</i> (O-H)	3434
<i>v</i> (C-H aromatique)	2971
<i>v</i> (C-H aliphatique)	2889
<i>v</i> (C=N)	1640
<i>v</i> (C=C aromatique)	1519
<i>v</i> (R-O-R)	1242
<i>v</i> (C-N aromatique)	1189
<i>v</i> (C-O) alcool	1128

c) *La spectroscopie UV-visible*

Le spectre ultra-violet du ligand H₂L enregistré dans le milieu DMSO montre une bande d'absorption à 388 nm ($\epsilon=6870 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

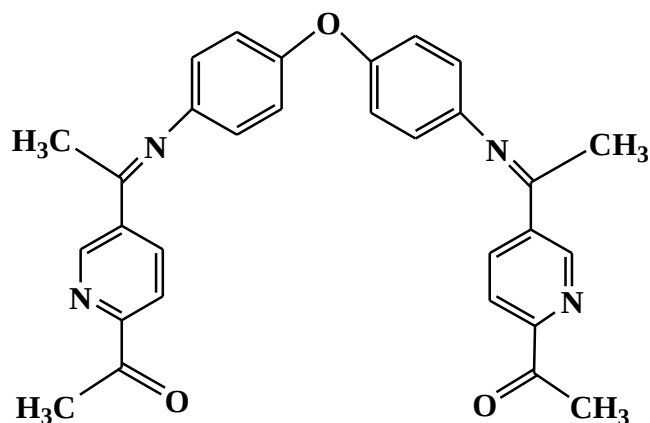
d) *Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹H-RMN*

Le tableau suivant regroupe les déplacements chimiques pour le ligand H₂L (solution DMSO).

Tableau III.3: Valeurs d'absorption ¹H-RMN du ligand H₂L en solution.

Absorption	Déplacement Chimique (ppm)
(s, H) : OH phénolique	13,7
(s, H) : CH=N imine	8,4
(m, 3H): CH aromatique	7 – 7,2
(m, 4H): CH aromatique	6,0 – 6,2
(q, 4H): 2xCH ₂	3,4
(t, 6H): 2xCH ₃	1,2

III.1.1.4.2. Caractérisation du ligand L2

a) *La spectroscopie Infrarouge IR*

Les caractéristiques spectroscopiques du ligand L2 (pastille KBr) sont regroupées dans le tableau III.4:

Tableau III.4: Valeurs d'absorption IR du ligand L2 à l'état solide.

Vibration	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
$\nu(\text{O-H})$	3450
$\nu(\text{C-H aromatique})$	2920
$\nu(\text{C-H aliphatique})$	1400
$\nu(\text{C=O aliphatique})$	1700
$\nu(\text{C=N})$	1650
$\nu(\text{C=C aromatique})$	1500
$\nu(\text{C-O})$	1200
$\nu(\text{C-N aromatique})$	1350

b) La spectroscopie UV-visible

Le spectre ultra-violet du ligand L2 enregistré en milieu DMSO montre des bandes d'absorption à 264 nm. ($\epsilon=24250 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 311 nm ($\epsilon=7690 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

c) Résonance Magnétique Nucléaire de proton ¹H-RMN

Le tableau suivant regroupe les déplacements chimiques obtenus dans le DMSO pour le ligand L2.

Tableau III.5: Valeurs d'absorption ¹H-RMN du ligand L2 en solution.

Absorption	Déplacement Chimique (ppm)
(m, 7H) : CH aromatique	6,4 – 7
(s, 3H) : CH ₃ (COCH ₃)	3,4
(s, 3H) : CH ₃ (N= CCH ₃)	2,5

d) Analyse Élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire du ligand L2 sont regroupés dans le tableau III.6

Tableau III.6: Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) du ligand L2.

Valeurs	C%	H%	N%
Trouvées	76,03	5,73	12,61
Calculées	73,45	5,34	11,42

La pureté des ligands est contrôlée par la chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, dont l'éluant est le dichlorométhane. Les deux ligands synthétisés sont des solides sous forme de poudre et présentent une solubilité très faible dans les solvants organiques comme il est montré dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.7: Solvants utilisés dans le teste de la solubilité des produits synthétisés.

*soluble(+), insoluble(-)

<i>Solvant</i>	<i>Ligand H₂L</i>	<i>Ligand L2</i>
<i>DMSO</i>	+	+
<i>DMF</i>	+	+
<i>THF</i>	+	+
<i>HCl</i>	+	+
<i>Acétone</i>	+	+
<i>Ethanol</i>	-	-
<i>Méthanol</i>	+	+
<i>Acétate d'éthyle</i>	+	+
<i>1,4 Dioxane</i>	+	+ (à chaud)
<i>Benzène</i>	+	+

III.1.2. Synthèses des complexes métalliques

La préparation des complexes métalliques, Cu (II), Co (II), Cd (II), Ni (II) (que ce soit pour H₂L ou L2) a été réalisée selon la méthode proposée par A. Abdirisak et coll. [89] et P.J. McCarthy et coll. [90].

III.1.2.1. Mode opératoire

La synthèse des complexes consiste à dissoudre dans un ballon muni d'un réfrigérant une mmole (0,5g) du ligand H₂L dans 5 ml de dichlorométhane ou une mmole (0,4g) du ligand L2 dans 5 ml de 1,4-dioxane, puis on ajoute goutte à goutte la solution d'une mmole de sel hydraté (MCl₂, nH₂O) (avec M : Cu, Co, Cd et Ni) dissout dans 5ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant huit heures, puis laissé au repos pendant une nuit. Le précipité ainsi formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par les mélanges à chaud d'éthanol et de dichlorométhane dans le cas du ligand H₂L et de l'éthanol et du 1,4- dioxane pour le ligand L2. Les produits obtenus sont séché sous vide et conservés dans un dessiccateur.

Les processus de synthèse sont représentés selon les Schémas réactionnels suivants:

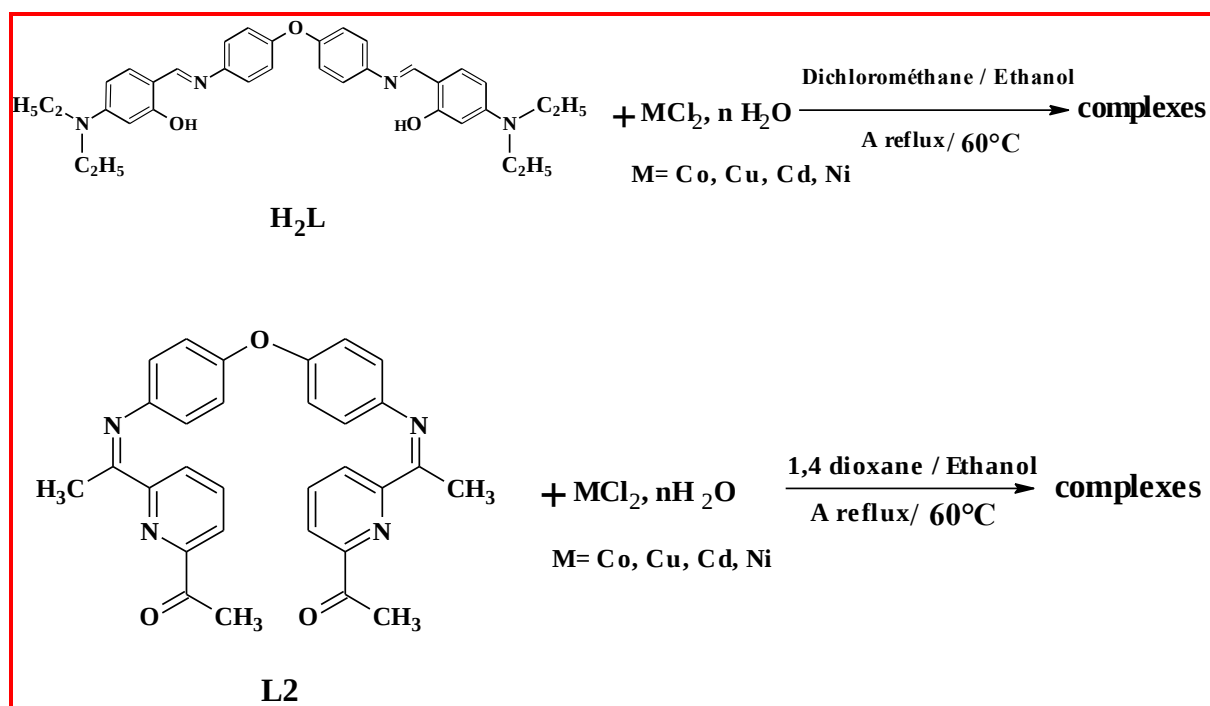


Schéma III.3: Procédure générale de la synthèse des complexes.

III.1.2.2. Caractérisations des complexes métalliques

III.1.2.2.1. Propriétés des complexes synthétisés

Tous les complexes métalliques synthétisés sont des solides et se présentent sous forme de poudre colorée. Ces produits et dans la plupart des cas, ne montrent pas un point de fusion net, mais se décomposent souvent. Ils sont stables à l'air et leur conservation ne nécessite pas des précautions particulières. Ils sont tous faiblement solubles dans les solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol et le dichlorométhane à température ambiante. De plus, ils précipitent facilement même à chaud. Par contre, ils sont tous solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). Le rendement, le point de décomposition et la couleur de chaque complexe synthétisé sont répertoriés dans le tableau

III.8

Tableau III.8: Données analytiques des complexes métalliques.

<i>Complexe</i>	<i>Couleur</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Point de fusion (°C)</i>
<i>Cu₂ (H₂L)(Cl.H₂O)</i>	Marron	57	> 268
<i>Co (H₂L)Cl₂</i>	Verte	96	250

$(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$	Jaune	98	219
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})$	Marron	98,5	> 268
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O}.\text{Cl})_2]\text{L}_2$	Marron foncé	60,9	107
Co L_2	Marron	73,3	155
$(\text{CdCl}_2)_2 \text{L}_2. \text{CdCl}_2$	Jaune claire	49,8	205
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{L}_2. \text{NiCl}_2$	Marron	71,4	>268

III.1.2.2.2. Caractérisation des complexes

Les complexes synthétisés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques et thermiques suivantes.

a) La spectroscopie Infrarouge IR

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

Tableau III.9: Valeurs d'absorption IR des complexes du ligand H_2L à l'état solide.

Vibration	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl}.\text{H}_2\text{O})$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$	$(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})$
$\nu(\text{OH})$	3450	3400	3450	3350
$\nu(\text{C-H})$ aromatique	300	2980	2980	2800
$\nu(\text{C-H})$ aliphatique	2350	2380	2370	2250
$\nu(\text{C=N})$	1600	1610	1600	1700
$\nu(\text{C=C})$ aromatique	1500	1540	1530	1500
$\nu(\text{R-O-R})$	1200	1250	1240	1250
$\nu(\text{C-N})$ aromatique	1130	1180	1175	1200
$\nu(\text{C-O})$ alcool	1010	1140	1130	1100
$\nu(\text{M-O})$	530	670	420	550
$\nu(\text{M-N})$	410	430	420	400

Tableau III.10: Valeurs d'absorption des complexes du ligand L2 à l'état solide.

Vibration	$[\text{Cu}_2 (\text{H}_2\text{O}.\text{Cl})_2]\text{L2}$	CoL2	$(\text{Cd Cl}_2)_2 \text{L2}.\text{CdCl}_2$	$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{L2}.\text{NiCl}_2$
$\nu(\text{OH})$	3430	3430	3440	3400
$\nu(\text{C-H})$ aromatique	2900	2920	3120	3240
$\nu(\text{C=O})$ aliphatique	1650	1670	1670	1610
$\nu(\text{C=N})$	1580	1580	1575	1600
$\nu(\text{C=C})$ aromatique	1490	1500	1500	1500
$\nu(\text{C-N})$ aromatique	1350	1230	1260	1350
$\nu(\text{R-O-R})$	1240	1170	1240	1200
$\nu(\text{C-O})$	1175	1100	1050	1050
$\nu(\text{M-O})$	850	850	760	810
$\nu(\text{M-N})$	500	520	510	500

b) La spectroscopie UV-visible

Les spectres ultra-violet des complexes synthétisés sont regroupés dans les tableaux suivants:

Tableau III.11: Valeurs des longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire des complexes métalliques du ligand H_2L .

Composé	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$\text{Cu}_2 (\text{H}_2\text{L})(\text{Cl}.\text{H}_2\text{O})$	382	8496
$\text{Co} (\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$	390	11450
$(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$	314	5790
	390	22720
$\text{Ni} (\text{H}_2\text{L})$	388	13510

Tableau III.12: Valeurs des longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire des complexes métalliques du ligand L2.

Composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\varepsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cl}_2] \text{L2}$	259	7360
	385	8480
Co L2	260	6780
	308	1380
$(\text{CdCl}_2)_2 \text{L2. CdCl}_2$	260	9670
	290 (palier)	5310
	351 (palier)	2080
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{L2. NiCl}_2$	261	12330
	318 (palier)	3700

c) Résonance Magnétique Nucléaire du proton ^1H -RMN

Les tableaux suivants regroupent les déplacements chimiques des complexes synthétisés:

Tableau III.13: Déplacements chimiques du complexe $(\text{CdCl}_2)_2 \text{L2. CdCl}_2$ dans le DMSO

Absorption	Déplacement Chimique (ppm)
(m, 4H) : CH aromatique	6,7 – 7,2
(m, 3H) : CH aromatique	6,2 – 6,6
(s, 3H) : CH_3	3,5
(s, 3H) : CH_3	2,3

d) Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de l'analyse calorimétrique différentielle pour quelques complexes:

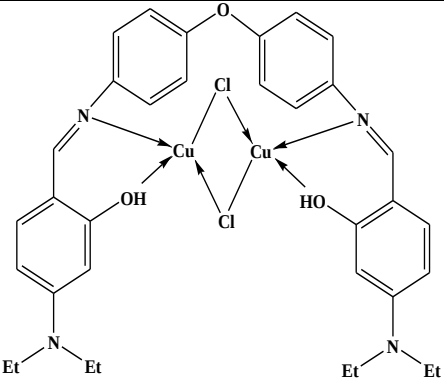
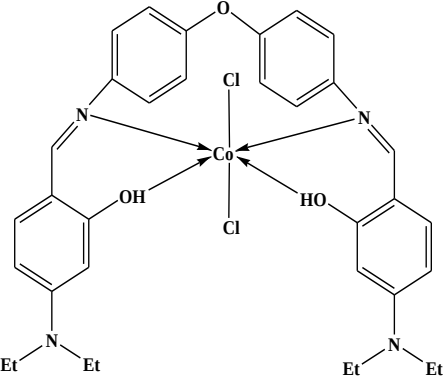
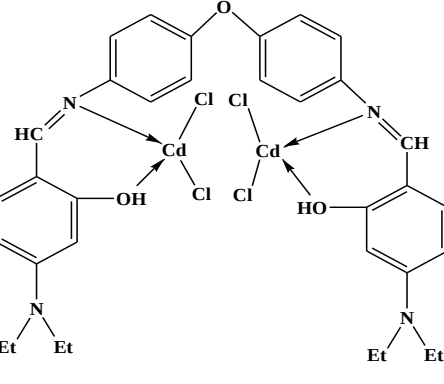
Tableau III.14: Valeurs de l'analyse calorimétrique différentielle pour quelques complexes.

Complexes	Pic ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Cu}_2 (\text{H}_2\text{L})(\text{Cl.H}_2\text{O})$	$P_{\text{endothermique}}=122,13$ $P_{\text{exothermique}}=232,88$ $P_{\text{endothermique}}=197,82$
$[\text{Cu}_2 (\text{H}_2\text{O.Cl})_2] \text{L2}$	$P_{\text{endothermique}}=107,14$
Co L2	$P_{\text{endothermique}}=155,04$

e) Analyse Élémentaire

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs trouvées et calculées des complexes synthétisés

Tableau III.15: Valeurs trouvées et calculées pour les éléments (C, H et N) des complexes.

Structure proposée	Analyse élémentaire calculées (trouvées)		
	C%	H%	N%
	54,54 (55,25)	5,12 (4,45)	7,48 (7,12)
	60,00 (59,37)	5,62 (5,38)	8,23 (7,51)
	44,52 (43,89)	4,18 (3,92)	6,11 (7,21)

	49,67 (50,56)	3,86 (3,26)	7,72 (3,65)
	65,33 (65,90)	5,12 (4,61)	10,16 (11,03)
	34,63 (34,72)	2,52 (2,76)	5,38 (6,45)
	46,58 (47,09)	3,91 (4,19)	7,24 (7,73)

III.2. Discussion des Résultats

III.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR):

En comparant des résultats de l'analyse infrarouge des ligands et de leurs complexes métalliques enregistrés dans le domaine allant de 4000 à 400 cm^{-1} . On observe de façon claire que les spectres des ligands se caractérisent par la disparition de la bande amine des substrats de départ (amine) et l'apparition d'une nouvelle bande entre 1640 et 1650 cm^{-1} , qui est caractéristique de la fonction principale imine formée [39, 91]. Après complexation, la bande de la fonction imine du ligand H_2L a subi un déplacement bathochrome particulièrement pour les complexes de Cu(II) , Co(II) et Cd(II) mais pour le complexe de Ni(II) celui-ci a subi un déplacement hypsochrome, contrairement aux complexes du ligand L_2 , où cette bande subit uniquement un déplacement bathochrome ce qui confirme la coordination des cations métalliques avec l'imine. [92]. Ce comportement peut être expliqué par la conjugaison assurée par la présence du centre métallique qui joue le rôle d'un pont entre les deux noyaux aromatiques.

La bande large observée entre 3350 – 3450 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation du groupement hydroxyde OH , due à la présence du groupement phénolique dans le ligand H_2L et des traces d'eau et d'éthanol dans la molécule de L_2 [93, 94].

En revanche, la bande $\nu(\text{C-O})$ dans les complexes du H_2L , observée entre 1050 - 1200 cm^{-1} subit un déplacement vers des valeurs supérieures par comparaison à celles du ligand L_2 et de ses complexes. La coordination des ions métalliques avec les sites donneurs des ligands est confirmée par l'apparition des bandes d'absorption de faible intensité entre 850 - 500 cm^{-1} attribuées respectivement aux fréquences des liaisons (M-O) et de (M-N) [95, 96].

Les principales fréquences d'absorption infrarouge (IR), des deux ligands et de leurs complexes selon leurs assignements sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.16: Valeurs des bandes d'absorption en cm^{-1} des spectres infrarouge

Composé	ν (OH)	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (C=O)	ν (M-N)	ν (M-O)
H_2L	3434	1640	1140	-	-	-
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl}.\text{H}_2\text{O})$	3450	1600	1010	-	410	530
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$	3400	1610	1140	-	430	670
$(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$	3450	1600	1130	-	420	540
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})$	3350	1700	1100	-	400	550
L_2	3450	1650	1200	1700	-	-
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O}.\text{Cl})_2]\text{L}_2$	3430	1580	1175	1650	850	500
CoL_2	3430	1580	1100	1670	850	520
$(\text{Cd Cl}_2)_2 \text{L}_2. \text{CdCl}_2$	3440	1575	1050	1670	760	510
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{L}_2. \text{NiCl}_2$	3400	1600	1050	1650	810	500

III.2.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis des ligands bases de Schiff enregistrés dans le domaine (200-800) nm dans le DMSO et à une concentration de 10^{-4} M présentent des bandes entre $\lambda_{\text{max}}=259$ nm et $\lambda_{\text{max}}=388$ nm assignées aux transitions $\pi-\pi^*$ du noyau aromatique [29] et des bandes situées entre $\lambda_{\text{max}}=308$ nm et $\lambda_{\text{max}}=390$ nm dues aux transitions $n-\pi^*$ de la fonction imine des ligands [97,98]. Néanmoins, après complexation, de légères modifications dans l'allure des spectres des complexes ont été constatées. On remarque donc que lorsqu'on passe du ligand au complexe, il y a un déplacement des bandes vers des énergies plus faibles. Ce phénomène est attribué, en fait, 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 noyaux aromatiques [29, 15, 99, 100].

Tableau III.17: Valeurs des bandes d'absorption UV-vis des produits synthétisés

Composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\varepsilon (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
H_2L	388	6870
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl.H}_2\text{O})$	382	8496
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$	390	11450
$(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$	314 390	5790 22720
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})$	388	13510
L_2	264 311	24250 7690
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O.Cl})_2]\text{L}_2$	259 385	7360 8480
CoL_2	260 308	6780 1380
$(\text{Cd Cl}_2)_2 \text{L}_2. \text{CdCl}_2$	260 290 (palier) 351 (palier)	9670 5310 2080
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{L}_2. \text{NiCl}_2$	261 318 (palier)	12330 3700

III.2.3. Spectroscopie ^1H -RMN

Les observations des analyses obtenues antérieurement, ont été confirmées, entre autre, par la comparaison des spectres ^1H -RMN des ligands symétriques libres H_2L , L_2 et de leurs complexes diamagnétiques Cd (II) Les résultats ont été obtenus à partir des produits en solution et l'éluant était soit le chloroforme (CDCl_3) ou bien le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré.

Le spectre du ligand H_2L dérivé du benzaldéhyde est caractérisé par le déplacement chimique observé vers $\delta = 8,4$ ppm, sous forme d'un singulet, désigné pour le proton du groupement imine (azométhine) ($\text{CH}=\text{N}$). Le spectre contient aussi d'autres multiplets au voisinage de $\delta=6,0 - 6,2$ et $7,0 - 7,2$ p.p.m attribués aux protons aromatiques des deux groupes phényles, qui dans chaque cas, ne pourrait pas être distingué l'un de l'autre. Les deux groupements aliphatiques CH_2CH_3 apparaissent sous forme d'un triplé et d'un quadruplet vers les valeurs à $3,4$ et $1,2$ p.p.m. respectivement.

Cependant, l'absorption sous forme de singulet à $\delta= 13,7$ p.p.m. est typique du proton du groupe hydroxyle (OH). Cette valeur apparait à des champs plus faibles par comparaison

au proton du phénol $\delta=7,54$ p.p.m. Ce déplacement chimique est souvent attribué à la formation intramoléculaire de liaisons d'hydrogènes et peut être comparé avec ceux de la littérature [100 - 102] où le proton de l'hydroxyle du 2-hydroxybenzaldehyde ou du 2-hydroxyacétophénone est reporté qu'il résonne à $\delta=12,05$ p.p.m. Cette différence de déplacement vers les champs faibles est due en fait à la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Dans ce ligand, H_2L , l'interaction est exclusivement avec l'atome d'azote du groupe (C=N).

Après complexation, les déplacements chimiques du ligand H_2L sont presque similaires à ceux de ses complexes, avec un léger déplacement du pic de la fonction $-N=C-H$ à $\delta=7,4$ ppm [103, 104]. Cette différence devient plus importante dans le complexe $(CdCl_2)_2(H_2L).CdCl_2$. Cet effet est supporté par la plus grande rigidité de la structure en finissant par la coplanarité des différents systèmes sp^2 constituant le complexe selon la géométrie tétraédrique déformée observé généralement pour les complexes métalliques spécialement ceux du cadmium.

De plus, on remarque la disparition de l'absorption de la fonction phénolique dans le spectre du complexe, $Cd(II)$ pour le ligand H_2L , qui confirme la coordination de la fonction imine (C=N) et la fonction phénolique (OH) avec les cations métalliques [105].

Les spectres du ligand $L2$ dérivé du diacétylpyridine et de ses complexes ne montrent pas grandes choses. Les absorptions sont presque très similaires et les plus importantes apparaissent à $\delta=6,4-7$ p.p.m sous forme de multiplets assignées aux protons aromatiques. Les deux groupes méthyliques s'observent pratiquement à des valeurs de 2,5 et 3,4 p.p.m

III.2.4. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Les thermogrammes de quelques complexes métalliques sont enregistrés entre $25^\circ C$ et $400^\circ C$ avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C/min$.

Le complexe $Cu_2(H_2L)(Cl.H_2O)$ présente trois pics intenses à savoir deux pics endothermiques à $T=122,13^\circ C$ dû au perte des molécules d'eau, et à $T=197,82^\circ C$ dû à sa fusion, et un pic exothermique à $T=232,88^\circ C$ attribués au point de décomposition de la molécule.

Par contre les complexes $[Cu_2(H_2O.Cl)_2]L2$ et $CoL2$ ne présentent qu'un seul pic exothermique pour chacun. Le premier situé à $T=107,14^\circ C$ et le second à $T=155,04^\circ C$ attribués respectivement au point de fusion des molécules $[Cu_2(H_2O.Cl)_2]L2$ et $CoL2$.

III.2.5. Caractérisation Radio cristallographique (RX)

☞ Le ligand H_2L

Le monocristal du ligand L1 a été monté sur un diffractomètre équipé d'une caméra CCD et une source de graphite de rayonnement monochromatique $MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les données ont été recueillies à 100 K. La structure a été résolue à l'aide d'un logiciel SIR-97 et raffiné avec une matrice complète de la méthode des moindres carrés en utilisant un logiciel SHELXL-97. Les résultats complets de la structure cristalline que les fichiers CIF y compris les longueurs et les angles de liaison, et les coordonnées atomiques sont déposés sous forme de données cristallographiques supplémentaires.

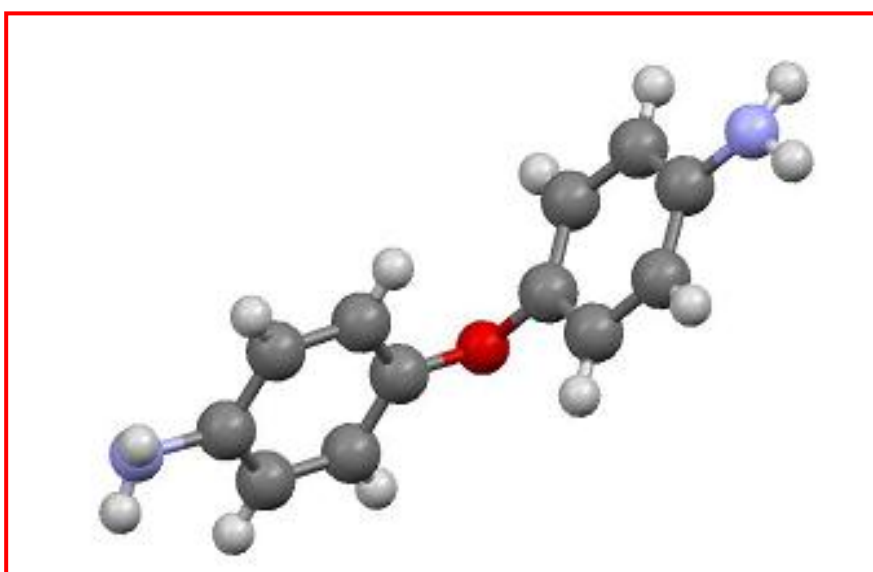


Figure III.2: Vue en perspective de la diamine aromatique.

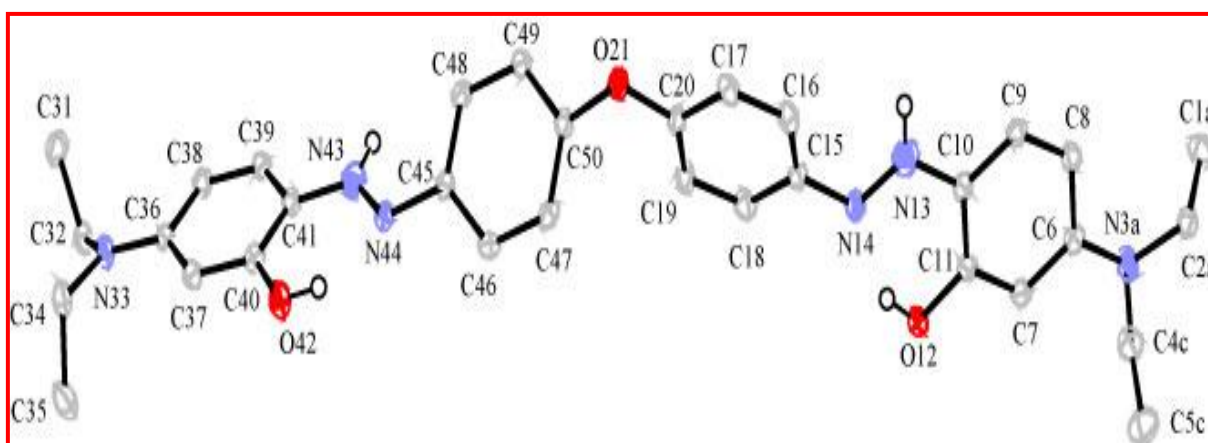


Figure III.3: Structure du ligand H_2L .

Tableau III.18: Données cristallographiques, mesures des intensités. et paramètres de l'affinement structural pour le ligand H_2L

Composé	Di[(4-phenylimino) 4-diethyl salicylaldéhyde] éther
Formula brute	$C_{34}H_{38}N_4O_3$
Masse molar	550.,68
Temperature (K)	100 K
Wavelength (Mo $K\alpha$) (Å)	0,71073
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Unit cell dimensions	
a (Å)	17,897 (4)
b (Å)	10,603 (3)
c (Å)	31,262 (8)
β (°)	101,100 (11)
Volume (Å ³)	5821 (3)
Z	8
Density (calculated) (Mg/m ³)	1,257
Adsorption coefficient (mm ⁻¹)	0,08
$F(000)$	$F(000) = 2352$
Crystal size (mm)	$0,1 \times 0,08 \times 0,06$
Crystal color / form	Yellow /Plate
θ Range for data collection (°)	2,9–27,5
$h\ k\ l$ range	$-23 \leq h \leq 23$ $-13 \leq k \leq 13$ $-40 \leq l \leq 40$
Reflections	
Number of reflections measured	50623
Number of independent reflections (R_{int})	6675 (0,07)
Number of data/restraints/parameters	6675/ 0 /386
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit (GOF) on F^2 (S)	1,14
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,059
$wR(F^2)$	0,123
Weighting scheme	$w = 1/[\delta^2(F_o^2) + (0,0342P)^2 + 6,8019P]$ where $P = (+2)/3$
Max / min $\delta\rho$ (e / Å ³)	0,38 / -0,30

III.3. Etude du comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes métalliques en milieu organique

La voltampérométrie cyclique des ligands et de leurs complexes métalliques [Cu(II), Co (II), Cd (II) et de Ni (II)] a été effectuée à partir de solutions ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ M, sauf indication contraire) dans (DMF - TBAP 0,1M), avec comme électrode de travail un disque de platine de 2 mm de diamètre. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS). La vitesse de balayage des potentiels est de 100mV/s.

Le domaine de potentiel exploré se situe entre -2000 et 2000 mV/ECS pour le système (DMF - TBAP 0.1M) (Figure III.4).

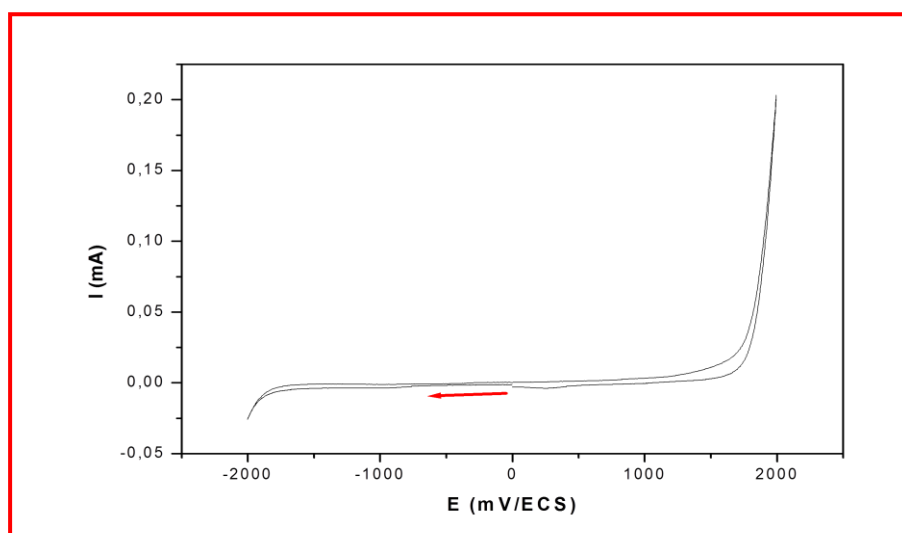


Figure III.4: Voltampérogramme cyclique du sel support (TBAP) 0,1 M, dans le DMF enregistré entre -2000 et 2000 mV sur électrode de platine (Pt) à une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$.

III.3.1. Comportement électrochimique du ligand H_2L et de ses complexes

III.3.1.1. Comportement électrochimique du ligand H_2L

Le voltampérogramme de l'oxydation électrochimique du 4,4'-bis (4- diéthylamino 2-hydroxy benzaldéhyde) diphényléthèr diimine (H_2L), à une vitesse de balayage de 100 mV/s et enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS (Figure III.5), présente un pic anodique situé à +970 mV/ECS et un épaulement à +1460 mV/ECS. Ce dernier est attribué à l'oxydation du groupement phénolique [106, 107].

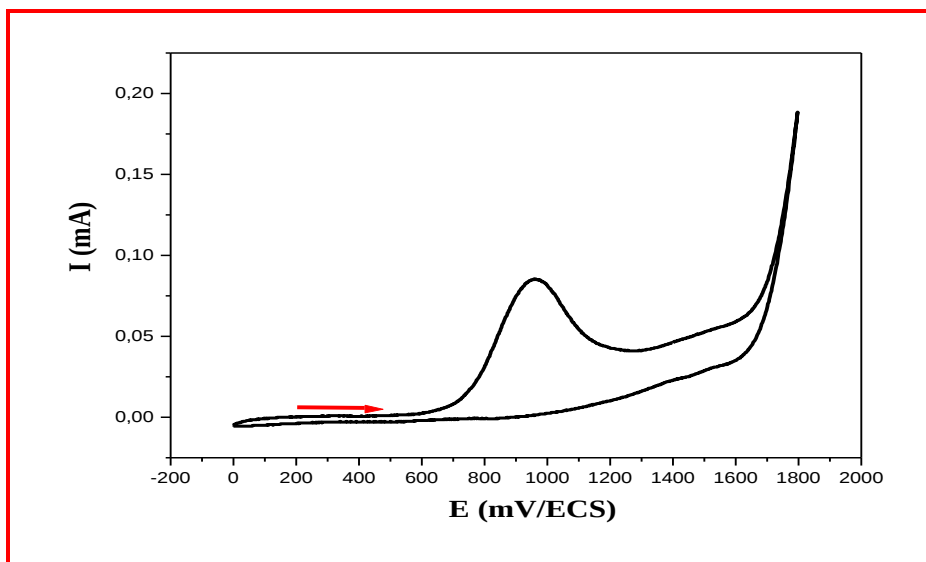


Figure III.5: Voltampérogramme du ligand H_2L enregistreé dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 0 et 1800 mV/ECS.

Dans le domaine cathodique, la voltampérométrie cyclique du H_2L présente deux pics situés à -1890 et à +110 mV/ECS (Figure III.6). Le pic cathodique situé à -1890 mV/ECS correspond à la réduction du groupement imine ($C=N$). [36, 108, 109].

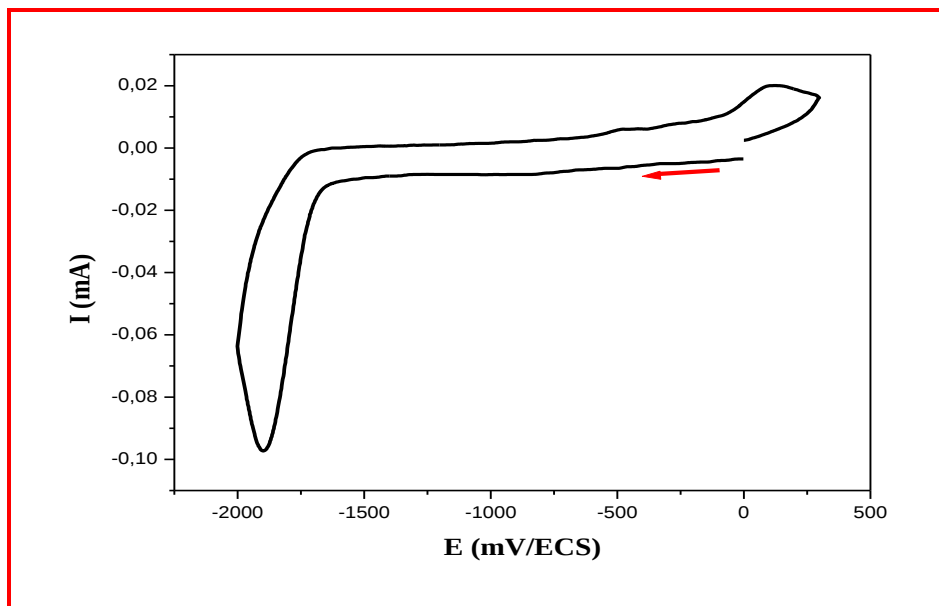


Figure III.6: Voltampérogramme du ligand H_2L enregistreé dans le DMF- TBAP 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 0 et -2000 mV/ECS.

L'étude cinétique du ligand H_2L

Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage pour le domaine allant de 0 à -2000 mV/ECS.

Tableau III.19: Evolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du Ligand H_2L

V (mV/s)	300	200	100	50	25
$V^{1/2} (mV/s)^{1/2}$	17,32	14,14	10	7,07	5
$\text{Log } (V)$	2,477	2.301	2	1,698	1,397
$-E_{pc} (mV/ECS)$	1985	1948	1890	1826	1769
$-I_{pc}$ (mA)	0,0197	0,0162	0,0115	0,0092	0,0048

Le tracé $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, ce qui prouve que l'étape limitante est contrôlée uniquement par la diffusion. Le tracé $-E_{pc} = f(\text{Log } v)$ donne une droite de pente non nulle mettant ainsi en évidence la lenteur du système électrochimique rédox. (Figure III.7).

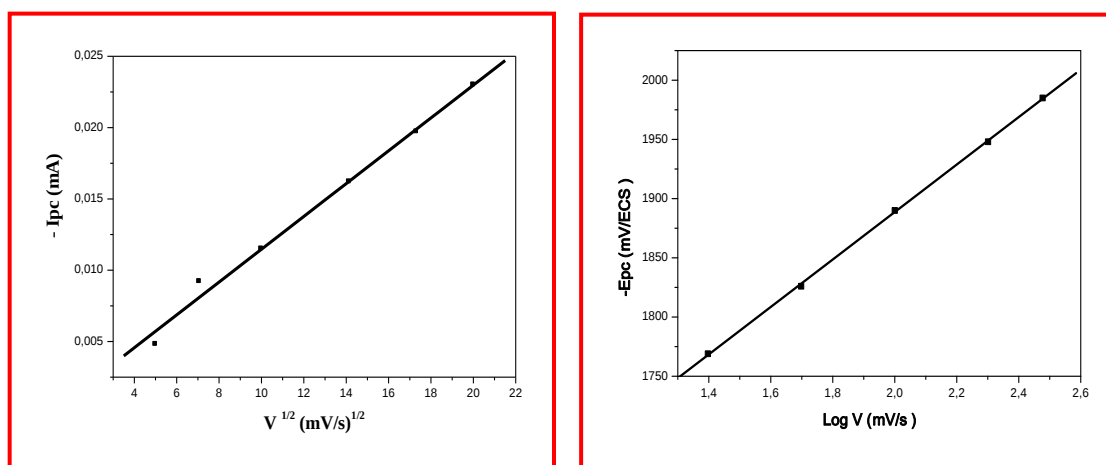


Figure III.7: Représentation graphique des fonctions :- $I_{pc} = f(v^{1/2})$ et $-E_{pc} = f(\text{log } v)$ du ligand H_2L , $5 \cdot 10^{-3} M$ dans le DMF-TBAP (0,1M)

III.3.1.2. Comportement électrochimique de $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$

Le voltampérogramme cyclique du complexe de Cu (II) enregistré entre -2000 et +1250 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure III.8) présente trois pics anodiques situés à -250, +110 et à +600 mV/ECS; et trois pics cathodiques situés à +210, -650 et à -1400 mV/ECS.

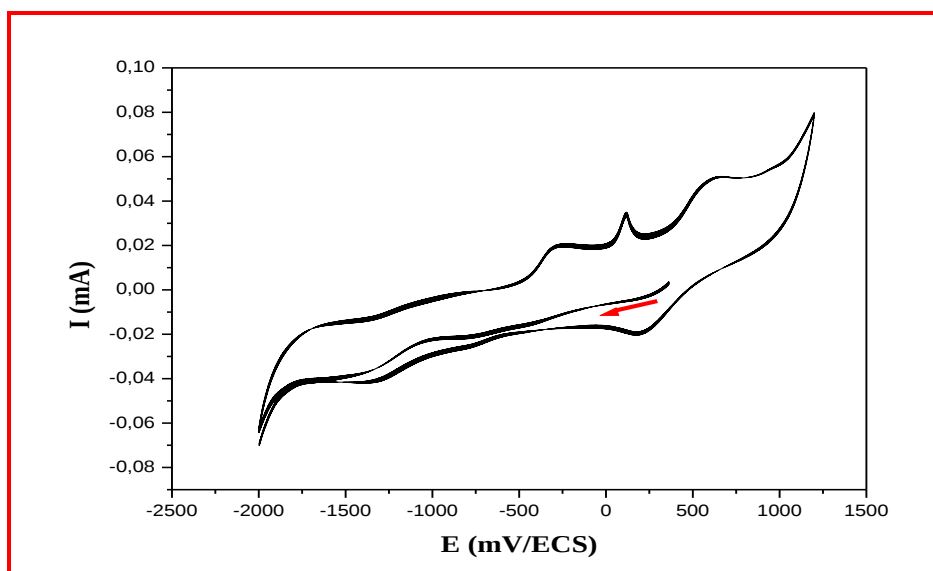


Figure III.8: Voltampérogramme du complexe de $\text{Cu(II)} 5.10^{-3} \text{ M}$ enregistré dans le DMF-TBAP 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre -2000 et 1250 mV/ECS, 2 balayages.

Les trois pics d'oxydation sont attribués aux transferts mono-électronique du couple $[\text{Epa}_1 = -250 \text{ mV/ECS}$ pour $\text{Cu}_2^0 / \text{Cu}_2^{\text{I}}$], $[\text{Epa}_2 = +110 \text{ mV/ECS}$ pour $\text{Cu}^{\text{I}} / \text{Cu}^{\text{II}}$] et $[\text{Epa}_3 = +600 \text{ mV/ECS}$ pour $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{III}}$] [110-115]. Les deux pics de réduction observés à -650 et à -1400 mV/ECS; correspondent au couple $[\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}]$ et $[\text{Cu}^{\text{I}} / \text{Cu}^0]$ respectivement. [99]. Le pic observé à +210 mV/ECS, en revanche, est probablement dû à la réduction $\text{Cu}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Cu}_2^{\text{II}}$ [110-115].

III.3.1.3. Comportement électrochimique de $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$

La figure III.9 montre le comportement voltampérométrique du complexe de Co (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}) \text{Cl}_2]$ lors de deux balayages successifs enregistrés dans un domaine de potentiel allant de -1900 à +1300 mV/ECS. Ainsi, le voltampérogramme met en évidence deux pics cathodiques situés à -560 mV/ECS et à -1210 mV/ECS correspondant à la réduction du couple $[\text{Co}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{I}}]$ et $[\text{Co}^{\text{I}} / \text{Co}^0]$ respectivement [36, 114, 116-120]. Au balayage retour, trois pics anodiques apparaissent à -470, +160 et à +930 mV/ECS. Le dernier pic est attribué à l'oxydation du groupement phénolique dans le complexe. Le pic anodique situé à +160

mV/ECS est assigné à l'oxydation du complexe Co(II) en Co(III). Enfin, le complexe Co (0) est oxydé pour donner Co(II) à -470 mV/ECS. Il est à signaler que ce pic disparaît lorsque le domaine d'étude est limité entre +1300 et -700 mV/ECS.

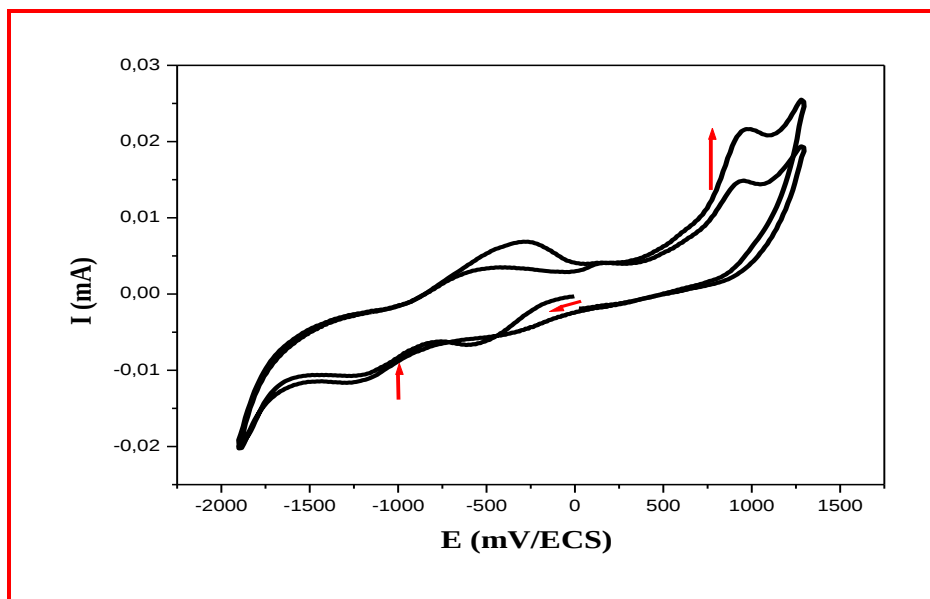


Figure III.9: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré dans le DMF- TBAP 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre -1900 et +1300 mV/ECS, 2 balayage.

III.3.1.4. Comportement électrochimique de $(\text{Cd Cl}_2)_2(\text{H}_2\text{L}).\text{CdCl}_2$

Le voltampérogramme cyclique du complexe de Cd (II) enregistré dans une plage de tension allant de +1700 à -1400 mV/ECS à une concentration de 5.10^{-3} M en milieu DMF (Figure III.10) montre du côté anodique trois pics situés à +700, à +900, à -650 mV/ECS désignés à l'oxydation du complexe de Cd (II) et un épaulement à +1370 mV/ECS attribué à l'oxydation du groupement phénolique du ligand dans le complexe. Du côté cathodique, ce voltammogramme laisse apparaître un pic situé à -1110 mV/ECS dû à la réduction du complexe de Cd (II) à savoir $(\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Cd}^0)$ [121, 122].

Une autre caractéristique de ce voltammogramme est la présence d'un nœud de croisement des branches cathodiques et anodiques ce qui est due aux phénomènes de nucléation et de croissance [123, 124].

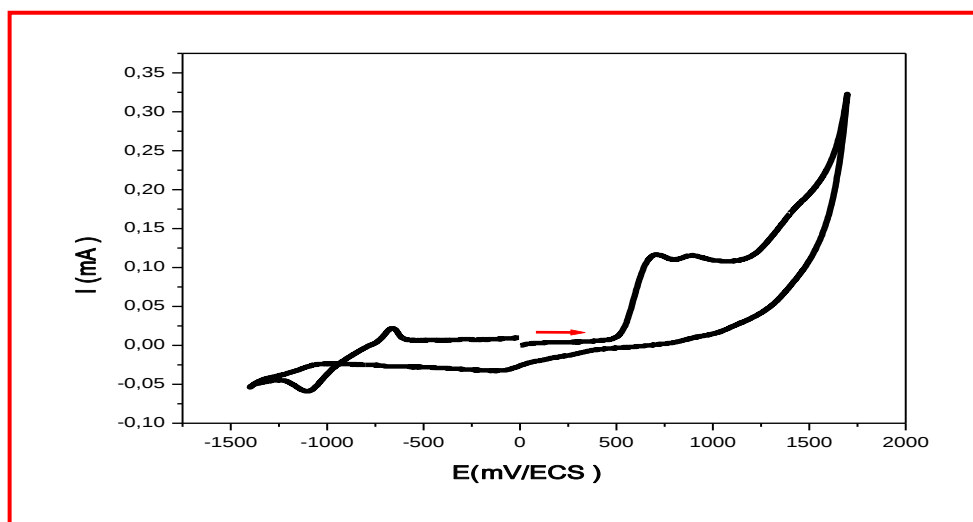


Figure III.10: Voltampérogramme du complexe de Cd(II) enregisté dans le DMF- TBAP 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre 1700 et -1400 mV/ECS.

III.3.1.5. Comportement électrochimique du complexe de Ni (II)

Le voltampérogramme du complexe de Ni(II) enregisté dans un domaine de potentiel allant de +1800 à -1800 mV/ECS à une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en milieu DMF (Figure III.11) présente deux épaulements anodiques situés à +760 dû à l'oxydation du couple $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ [125, 126] et à +1180 mV/ECS attribués à l'oxydation du groupement phénolique du ligand dans le complexe, et deux pics cathodiques situés à -1120 désignés à la réduction du couple $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ et à -1620 mV/ECS correspond à la réduction du groupement imine du ligand complexé.

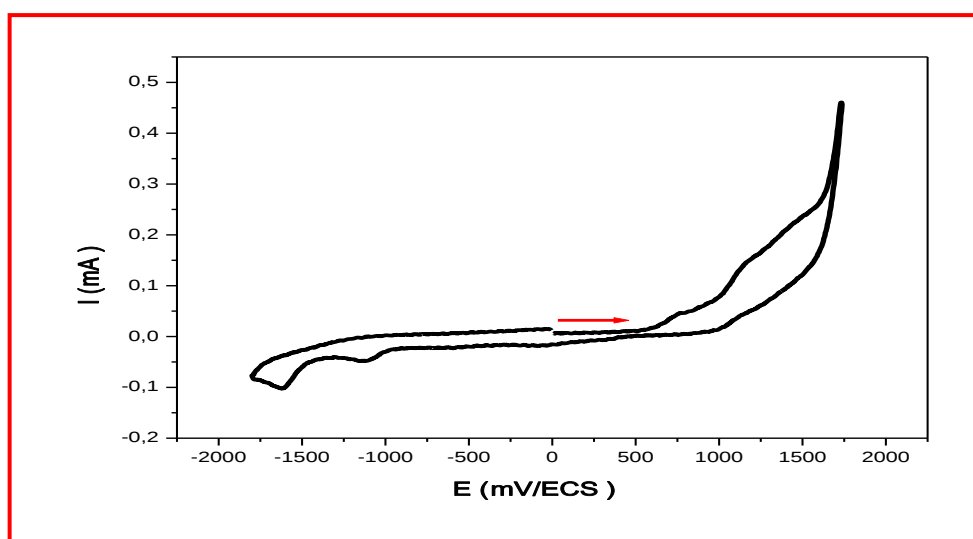


Figure III.11: Voltampérogramme du complexe de Ni(II) enregisté dans le DMF- TBAP 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre 1800 et -1800 mV/ECS.

III.3.2. Influence des différents ajouts sur l'aspect des voltampérogrammes des complexes

Cas de $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$, comme exemple

III.3.2.1. Effet de la Pyridine

Souvent, le paramètre le plus important à tenir en compte dans les processus de transfert d'électrons est le potentiel redox. Il est généralement affecté par la nature du ligand. Lors de l'ajout de la pyridine à une solution de complexe de cobalt par exemple, une diminution importante de potentiel est observée avec une diminution de ΔE qui est peut-être due au remplacement des molécules du solvant par la pyridine qui a un caractère basique plus fort. L'ajout de la pyridine a amélioré beaucoup plus la densité électronique sur le caractère métallique [118, 125, 127]. Le voltammogramme cyclique du complexe de cobalt a été modifié après avoir ajouté de la pyridine avec un déplacement des pics vers les valeurs plus positives (Figure III.12).

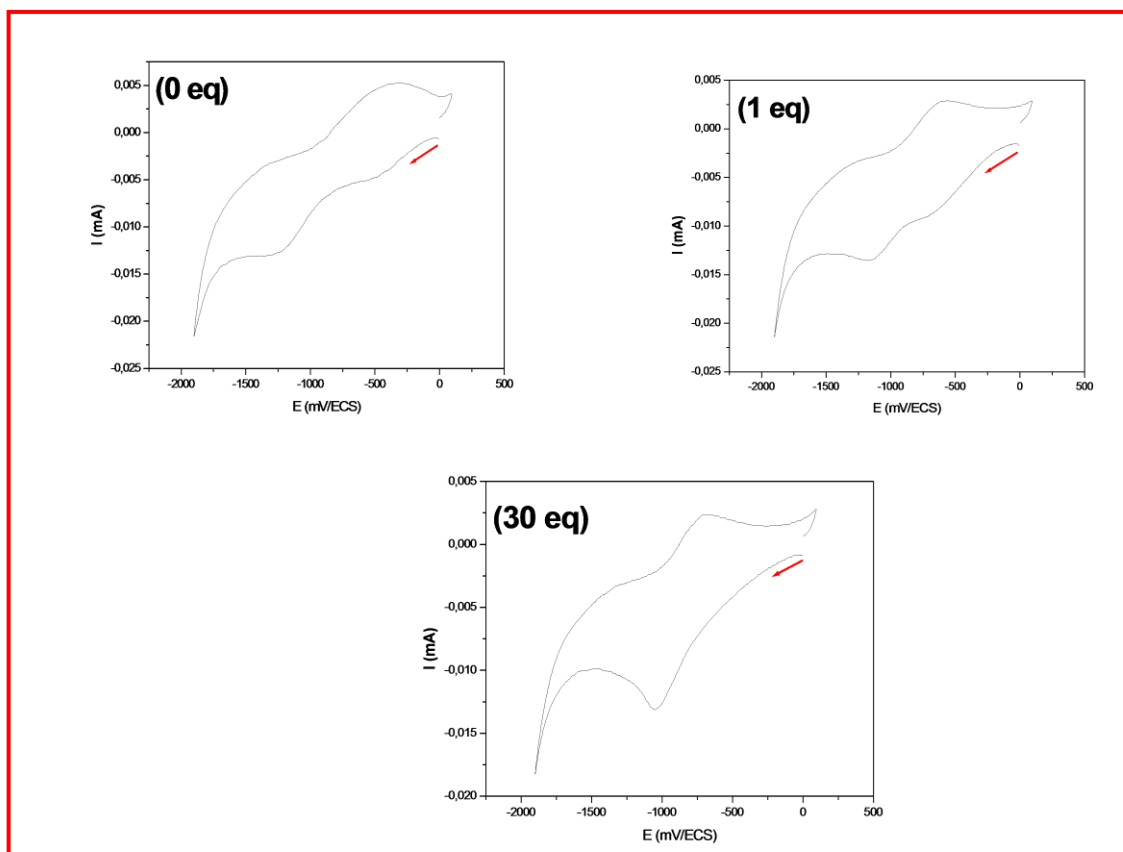
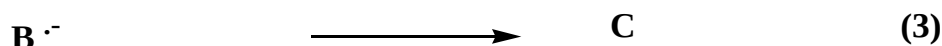
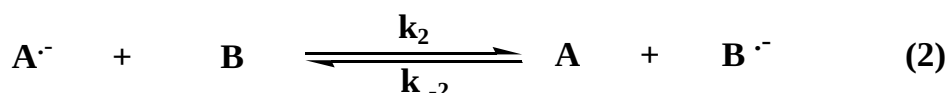
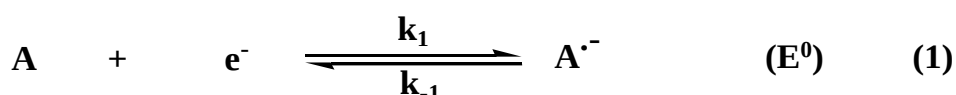


Figure III.12: Voltampérogrammes du complexe de $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$ enregistrés dans le DMF-TBAP (0,1 M), $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre -1900 et + 100 mV/ECS, sous azote N_2 avec différentes concentrations de la pyridine.

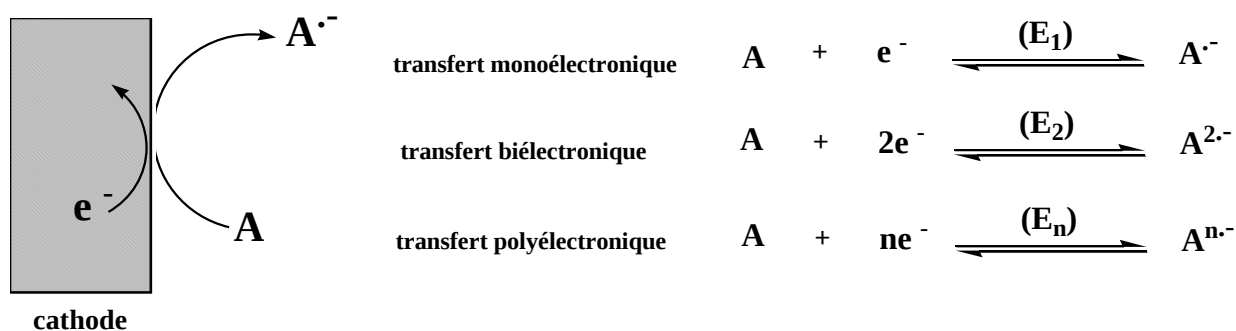
III.3.2.2. Effet catalytique en présence de l'oxygène (O₂)

Les réductions des substrats organiques sur une électrode par transferts d'électrons hétérogène. Solvant, électrolyte, matériaux d'électrodes sont supposés être inertes électrochimiquement dans une plage de potentiel suffisamment étendue. La méthode électrochimique peut dans le cas échéant être affinée par l'emploi de réactions indirectes où un médiateur organique (ici symbolisé par A) convenablement choisi, joue un rôle de transporteur d'électrons entre l'interface et la solution, rendant ainsi possible la réduction des molécules organiques (notées B). Cette méthode qui présente un gain énergétique par rapport à la réduction directe, comporte comme une étape fondamentale la réaction d'échange d'électrons homogène [réaction (2)].

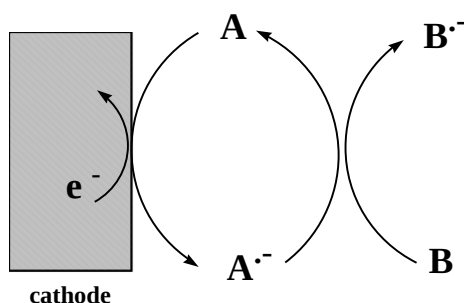


Les réactions susceptibles d'intervenir à l'interface et en solution sont représentées sur les schémas suivants :

Réduction hétérogène de A



Réduction hétérogène de B



Dans les réactions de catalyse rédox, le médiateur (A) doit présenter un certain nombre de critères: celui-ci doit se réduire réversiblement (avant le substrat pour être sûr que le transfert d'électron ne se fait qu'en solution) et ses deux formes rédox (A et $A^{\bullet-}$) doivent être chimiquement stable.

La réaction de transfert d'électrons en solution (2), thermodynamiquement défavorisée ($E_A^\circ > E_B^\circ$) n'a lieu que si la forme réduite $B^{\bullet-}$ subit une réaction chimique très rapide (3) : c'est la « force motrice » de la catalyse rédox. C'est là, que se situe l'importance de la réaction chimique irréversible et rapide $B^{\bullet-} \longrightarrow C$ qui déplace la réaction (2) dans le sens de la réduction en solution. Ainsi, d'une manière générale, les substrats réduits selon des mécanismes EC et ECE sont de bons candidats pour ce genre de procédés électrochimiques indirects [127-129].

La formation de $Co-O_2$ dans la solution de $Co(H_2L)Cl_2$ a été observée comme étant irréversible après avoir barboter de l'oxygène moléculaire (Figure III.13.b). Le voltammogramme est en accord avec ce résultat comme il est indiqué dans la (Figure III.13.a). Toutefois, lorsqu'on introduit de l'azote gazeux, le voltammogramme devient réversible indiquant ainsi que les formes complexes avant l'addition de l'oxygène moléculaire. En présence et en l'absence d'oxygène, les voltammogrammes préliminaires, qui sont relativement présentés dans (Figure III.13.c) sont très semblables [125, 130, 131].

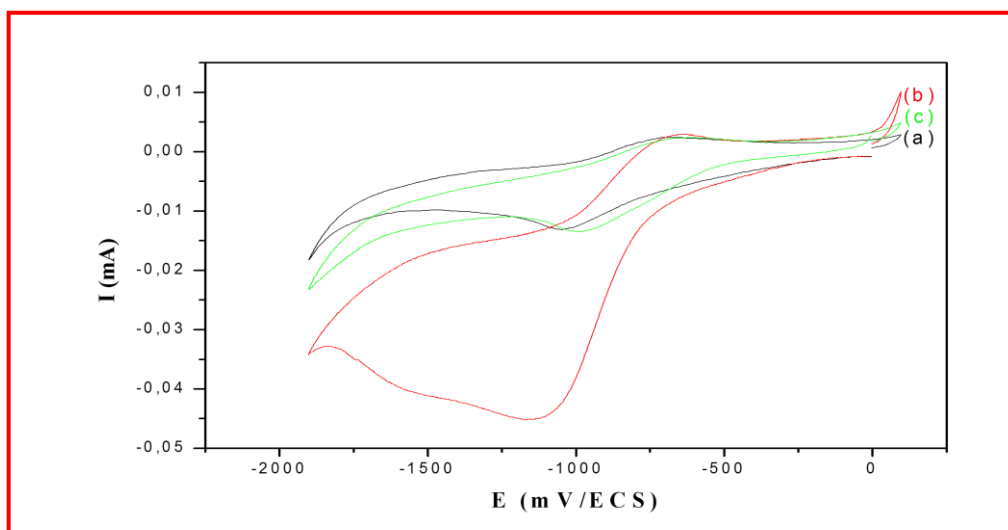


Figure III.13: Voltampérogramme du complexe du $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 50 \text{ mV/s}$, ET : Pt, (a) : Initial, sous N_2 atmosphère; (b) : En présence de O_2 ; (c) : Après élimination de O_2 (barbotage).

III.3.3. Comportement électrochimique du ligand L2 et de ses complexes

III.3.3.1. Comportement électrochimique du ligand L2

L'étude du comportement électrochimique du ligand L2 a été effectuée dans le domaine du potentiel allant de 0 à +1450 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure III.14). Au premier balayage, on voit deux pics anodiques, le premier situé à +820 mV/ECS peut être attribué à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) [36], le second situé à +1210 mV/ECS correspond à l'oxydation du groupe pyridine, et un pic cathodique situé à +290 mV/ECS dû à la réduction du pic localisé à +820 mV/ECS. Dès le deuxième balayage, il apparaît un nouveau pic de réoxydation à un potentiel de +390 mV/ECS inférieur à celui de l'oxydation du produit de départ. Le couple Ox / Red (+820 / +390) est dû probablement au produit de couplage du produit de départ [36].

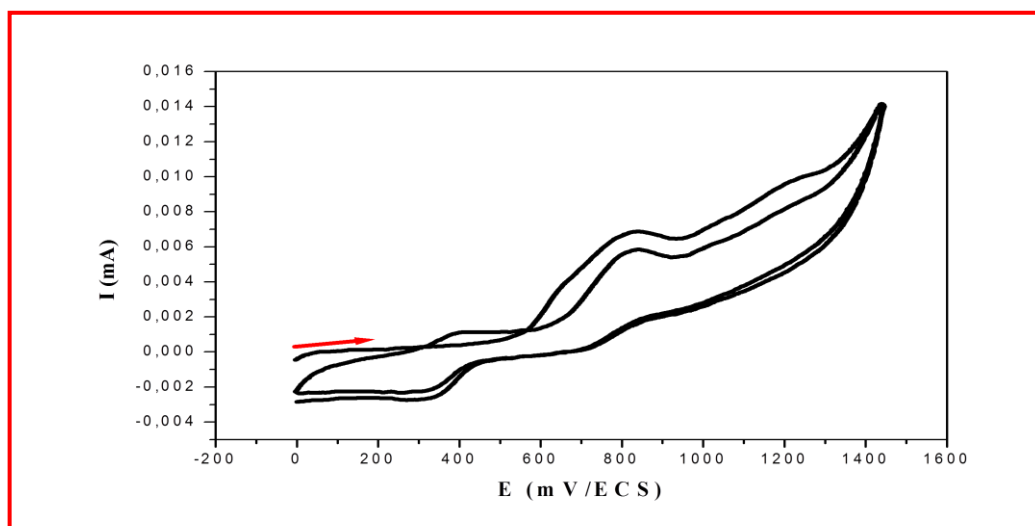


Figure III.14: Voltampérogramme cyclique du ligand L2, 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre 0 et 1450 mV sur électrode de platine Pt à une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$, 2balayages.

La réduction électrochimique du ligand L2 entre -1600 et 200 mV/ECS (Figure III.15), présente deux pics cathodiques situés à -1190 et à -1485 mV/ECS dont le dernier est attribué à la réduction du groupement imine ($-\text{C}=\text{N}-$) [65, 66] et un pic de réoxydation situé à -1375 mV/ECS dû à la forme réduite du produit de départ apparu à - 1485 mV/ECS.

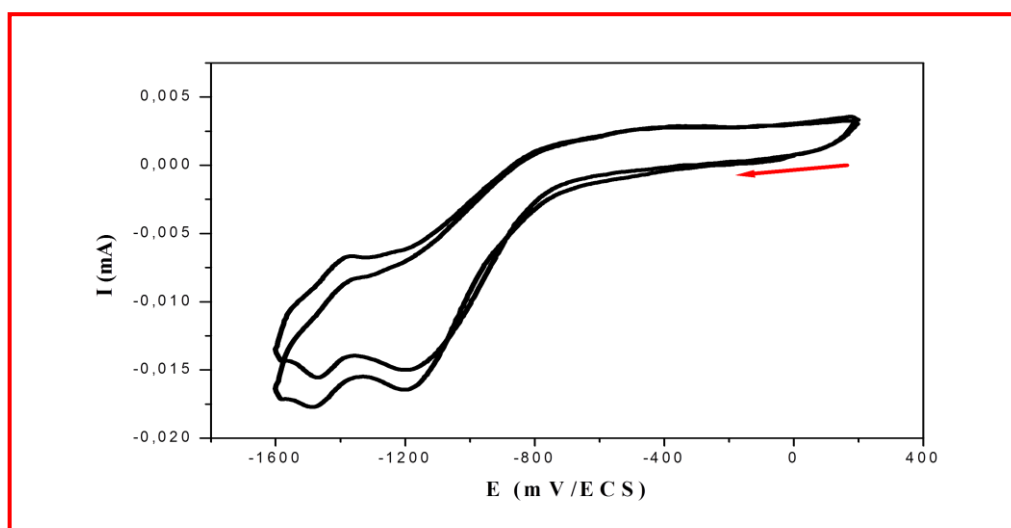


Figure III.15: Voltampérogramme cyclique du ligand L2, 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre -1600 et 200 mV sur électrode de platine Pt à $v=100\text{mV/s}$, 2balayages.

III.3.3.2. Comportement électrochimique de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O.Cl})_2]\text{L}_2$

Le voltampérogramme du complexe de cuivre (5.10^{-3} M) enregistré entre -1930 et +1700 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s présente trois pics cathodiques situés à -900, à -1325 et à +110 mV/ECS et quatre pics anodiques situés à -225, +155, +620 et +1225 mV/ECS (Figure III.16). Le pic observé à +1225 est dû à l'oxydation du groupe pyridine du ligand complexé. Le pic quasi-réversible observé à +620 mV/ECS correspond au couple $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$ (620 / 110 mV/ECS) [34, 36, 107, 109, 112, 132-134]. Les pics anodiques situés à -225 et à +155 mV/ECS sont respectivement dus à la réoxydation de $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I)$ et $\text{Cu}(I) \rightarrow \text{Cu}(II)$ respectivement [99]. Le pic situé à -900 mV/ECS peut être assigné à la réduction du complexe $\text{Cu}(II)$ en $\text{Cu}(0)$. Le pic observé à -1325 mV/ECS est dû à la réduction du groupement imine ($\text{C}=\text{N}$) du ligand dans le complexe [125- 135].

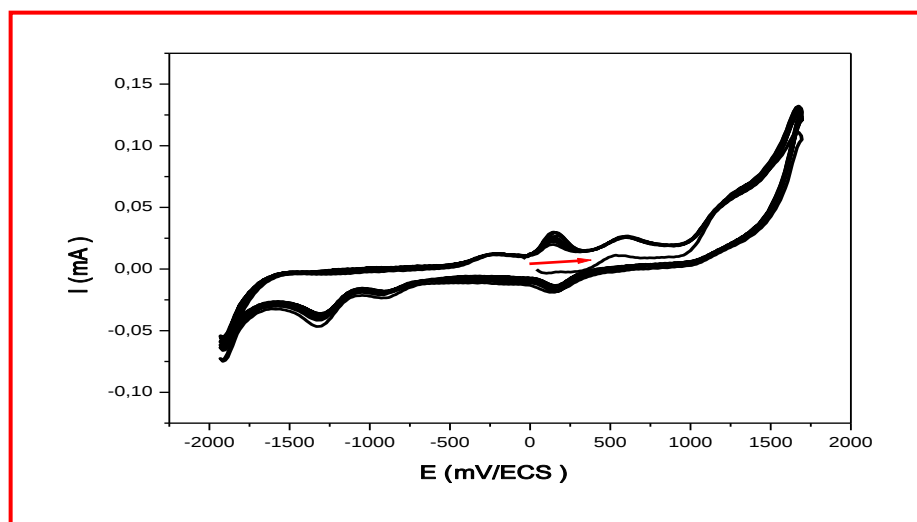


Figure III.16: Voltampérogramme cyclique du complexe de Cu(II) 5.10^{-3} M, dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre -1930 et 1700 mV sur électrode de platine Pt, à $v=100\text{mV/s}$, 10 balayages

III.3.3.3. Comportement électrochimique de CoL_2

L'électro-réduction du complexe de $\text{Co}(II)$ enregistré entre -1700 et +200 mV/ECS (Figure III.17) montre deux pics cathodiques situés à -810 et à -1160 mV/ECS et un pic anodique situé à +92 mV/ECS. Le pic observé à -1160 mV/ECS correspond à la réduction du cobalt (II) en cobalt métallique dont le pic de réoxydation est observé vers à 92 mV/ECS [111, 113]. Le pic qui apparaît à -810 mV/ECS est probablement dû au transfert de charge $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$.

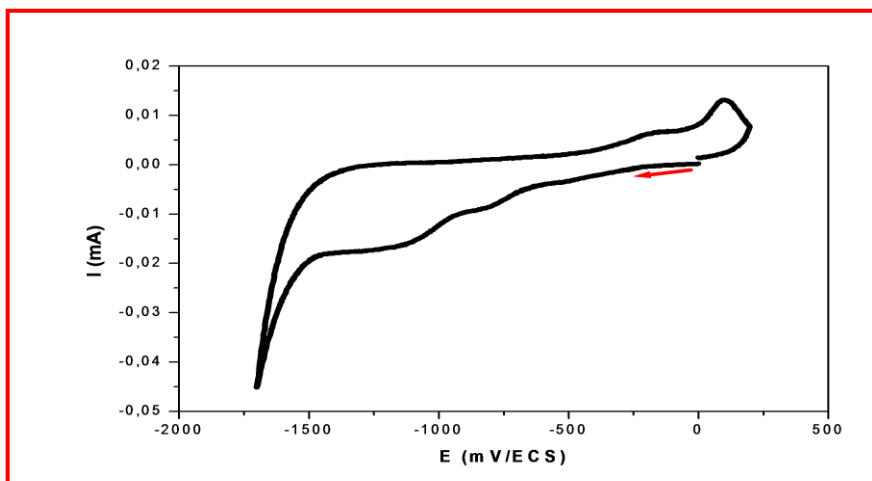


Figure III.17: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré entre -1700 et +200 mV/ECS dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v= 100$ mV/s, ET : Pt

La figure III.18 représente le voltampérogramme d'oxydation du complexe de Co(II) enregistré entre 0 et +1700 mV/ECS. On observe deux pics anodiques situés à +700 et à +1560 mV/ECS.

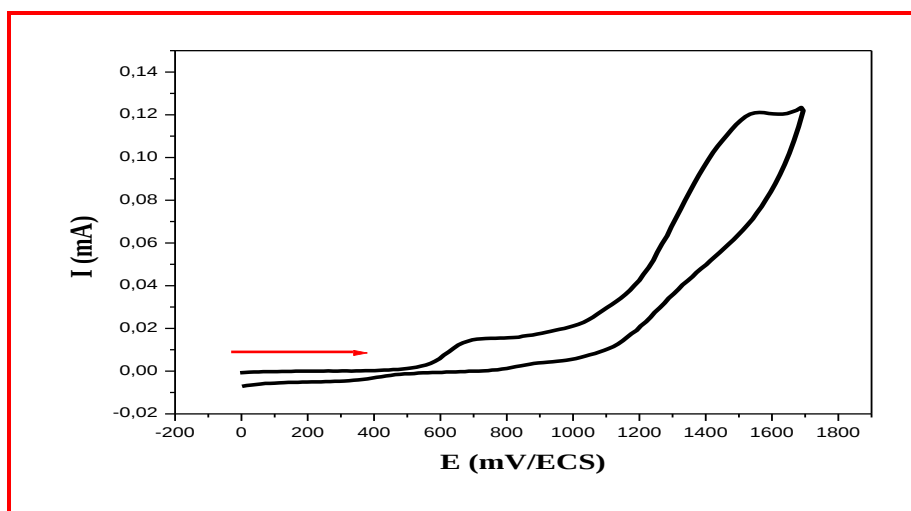


Figure III.18: Voltampérogramme du complexe de Co(II) enregistré entre 0 et +1700 mV/ECS dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v= 100$ mV/s, ET : Pt.

III.3.3.4. Comportement électrochimique de $(\text{CdCl}_2)_2\text{L}_2 \cdot \text{CdCl}_2$

Le voltampérogramme cyclique du complexe de Cd (II) enregistré dans une plage de potentiel allant de +1500 à -2000 mV/ECS (Figure III.19) est caractérisé par trois pics anodiques situés à +710, à +1015 et à -265 mV/ECS et cinq pics cathodiques situés à +240, -60, -435, -922 et à -1085 mV/ECS. Le pic situé à -265 mV/ECS correspond à la réoxydation de Cd (0) formé lors de la réduction du complexe de Cd(II) à -1600 mV/ECS [95].

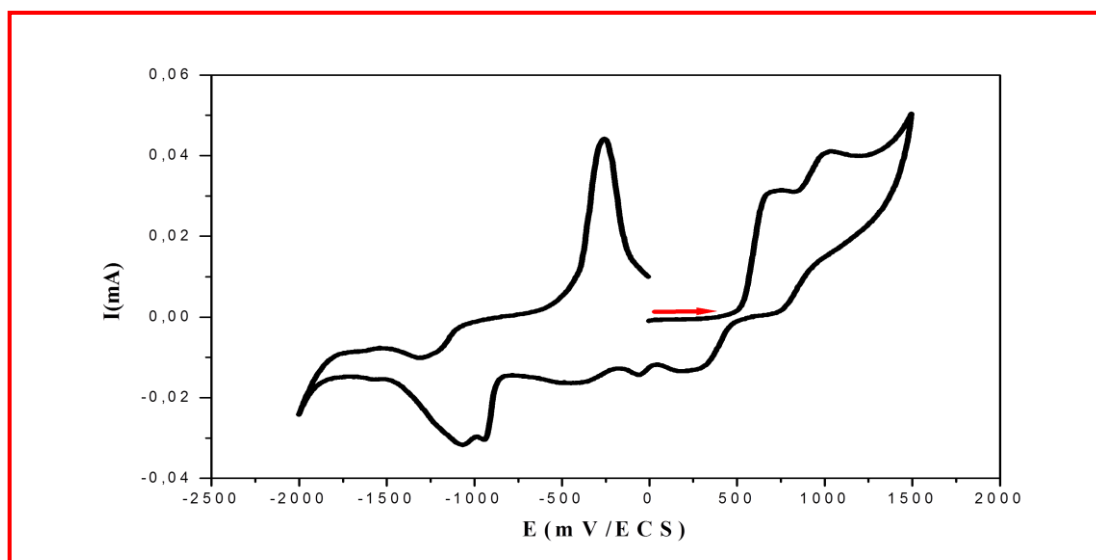


Figure III.19: Voltampérogramme du complexe de Cd(II) enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre 1500 et -2000 mV/ECS

III.3.3.5. Comportement électrochimique de $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2 \cdot \text{NiCl}_2$

L'oxydoréduction électrochimique du complexe de Ni (II) enregistré entre +1650 et – 2000 mV/ECS (Figure III.20) à une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ présente deux pics anodiques situés à +750 et à 1250 mV/ECS [dû à l'oxydation du groupe pyridine du ligand complexé] et un seul pic cathodique situé à -750 mV/ECS correspond au transfert de charge $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(I)}$. [125-126].

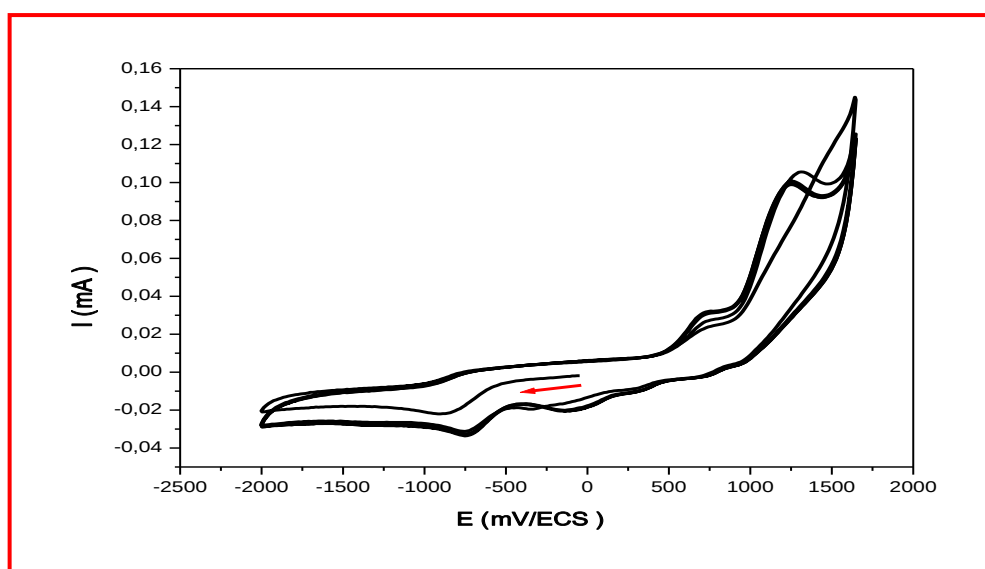


Figure III.20: Voltampérogramme du complexe de Ni(II) enregistré dans le DMF- TBAP (0,1 M), $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre +1650 et -200 mV/ECS, 5 balayages.

III.4. Discussion des résultats

L'ensemble des résultats obtenus à partir de l'oxydoréduction des ligands et de leurs complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni(II) en milieu organique DMF sont regroupés dans le tableau III.20:

Tableau III.20: Valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction.

Composés	Oxydation		Réduction	
	Epa(mV/ECS)	Epc(mV/ECS)	Epa(mV/ECS)	Epc(mV/ECS)
<i>Le sel de CuCl₂</i>	+50 +540 +1300	+860 +190	-380	-
<i>Le sel de CoCl₂</i>	+1260	+740	-160	-440 -1200
<i>Le sel de CdCl₂</i>	+1430	-	-265	-440 -1190
<i>Le sel de NiCl₂</i>	+1310	+640	-35	-1410
<i>H₂L</i>	+970 1460	-	-	-1890
<i>Cu₂(H₂L)(Cl.H₂O)</i>	+110 +600	+210	-250	-650 -1400
<i>Co(H₂L)Cl₂</i>	+160 +930	-	-470	-560 -1210
<i>(CdCl₂)₂(H₂L).CdCl₂</i>	+700 +900 +1370	-	-650	-1110
<i>Ni (H₂L)</i>	+760 +1180	-	-	-1120 -1620
<i>L2</i>	+820 +1210	+290	-1375	-1190 -1485
<i>[Cu₂(H₂O.Cl)₂]L2</i>	+155 +620 +1225	+110	-225	-900 -1325
<i>CoL2</i>	+90 +700 +1560	-	-	-810 -1160
<i>(CdCl₂)₂L2. CdCl₂</i>	+710 +1015	+240	-265	-60 -435 -920 -1085
<i>[Ni₂(H₂O)₂]L2.NiCl₂</i>	+640 +865 +1295	-	-	-305

A partir de ce tableau, on constate qu'il y a toujours d'une part un déplacement des potentiels des pics cathodiques et anodiques et d'autre part l'apparition de nouveaux pics dans le cas des complexes. Citons à titre d'exemples, le déplacement du potentiel d'oxydation du groupement (-C=N-) du ligand H₂L non complexé de -1890 mV/ECS à une valeur comprise entre -1110 mV/ECS et -1620 mV/ECS après complexation. Dans le cas du ligand L2, on note un déplacement de potentiel de -1485 mV/ECS à l'état libre du ligand à une valeur comprise entre -1085 mV/ECS et -1325 mV/ECS après complexation. Donc, il y'a une réaction de complexation entre le cation métallique et les sites donneurs du ligand. L'oxydation anodique de ces complexes ne fait apparaître que le pic d'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) du ligand complexé pour les complexes de Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) ceci est probablement dû à la diminution de la densité électronique autour de métal. On peut donc conclure que le ligand stabilise l'état du métal [108, 122].

IV. Application électrochimique

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par les composés H₂L et L2

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans ou avec addition des composés organiques bases de Schiff (H₂L et L2) va être évalué en utilisant différentes techniques, par extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes « intensités – potentiel » et les diagrammes d'impédance de type Nyquist et Bode. Tout en calculant, avec commentaire, certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH , ΔS) en exploitant les isothermes d'adsorption. Enfin pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, la microscopie à force atomique (AFM) et le microscope électronique à balayage (MEB), ont été utilisés. Dans le but de mettre en évidence l'existence de corrélation entre la structure moléculaire des composés testés et leurs activités inhibitrices on a fait appel à la méthode de théorie de densité fonctionnelle (DFT).

IV.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de H₂L et de L2, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées dans la figure IV.1. Selon les résultats obtenus, l'addition de ces composés bases de Schiff se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

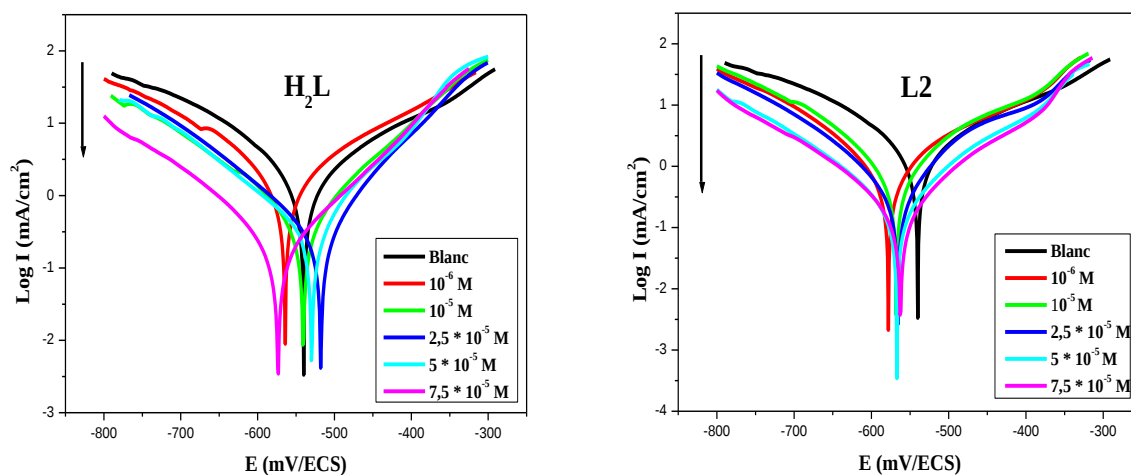
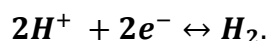


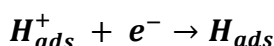
Figure IV.1: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H₂L et de L2 à 25°C.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, en plus du léger déplacement

du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, l'ajout de l'inhibiteur en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton :

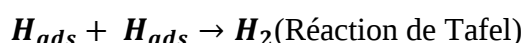


On admet généralement que cette dernière réaction nécessite deux étapes successives [138, 139]. La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :

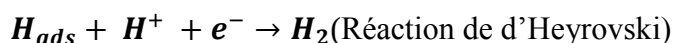


L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

Soit purement chimique :



Soit purement électrochimique :



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

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (B_{cat} et B_a), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité d'inhibition EI (%) pour différentes concentrations des composés H₂L et L2 en milieu HCl 1M sont reportés dans le tableau IV.1. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$EI(\%) = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (2)$$

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

Tableau IV.1: Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de H_2L et de $L2$ pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C obtenus par les courbes de polarisations

Inhibiteur	C (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (Ωcm^2)	I_{corr} (mA/cm ²)	EI (%)	θ
H_2L	Blanc	554	127,8	160,8	17,04	1,672	-	-
	$1,0 \times 10^{-6}$	564	107,7	126,0	17,45	1,150	31,22	0,31
	$1,0 \times 10^{-5}$	540	98,1	89,7	52,04	0,330	80,20	0,80
	$2,5 \times 10^{-5}$	517	114,0	78,4	68,96	0,270	83,80	0,83
	$5,0 \times 10^{-5}$	529	108,8	76,0	60,75	0,260	84,40	0,84
	$7,5 \times 10^{-5}$	573	90,9	96,9	117,40	0,140	91,60	0,91
$L2$	$1,0 \times 10^{-6}$	571	86,1	93,8	25,42	0,671	59,82	0,60
	$1,0 \times 10^{-5}$	567	88,3	91,6	31,76	0,568	65,98	0,66
	$2,5 \times 10^{-5}$	565	89,2	78,2	56,24	0,309	81,49	0,81
	$5,0 \times 10^{-5}$	567	95,5	87,4	102,51	0,175	89,82	0,90
	$7,5 \times 10^{-5}$	562	97,4	88,9	122,85	0,153	90,83	0,91

L'analyse du tableau IV.1 et les courbes de polarisation précédemment obtenues, a permis de constater que :

Les densités du courant de corrosion I_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur accroît avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice EI (%).

L'addition de H_2L et de $L2$ modifie légèrement les valeurs de E_{corr} avec une différence de potentiel $\Delta E_{corr} < 85$ mV montrant que H_2L et $L2$ se comportent comme inhibiteurs mixte [140,141].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale de 91,6% et 90,8 % à $7,5 \times 10^{-5}$ M pour les composés H_2L et $L2$.

IV.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier XC48 en milieu HCl 1M.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de H_2L et de $L2$ après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert sont représentés sur la figure IV.2. La figure IV.3 donne la représentation de Bode.

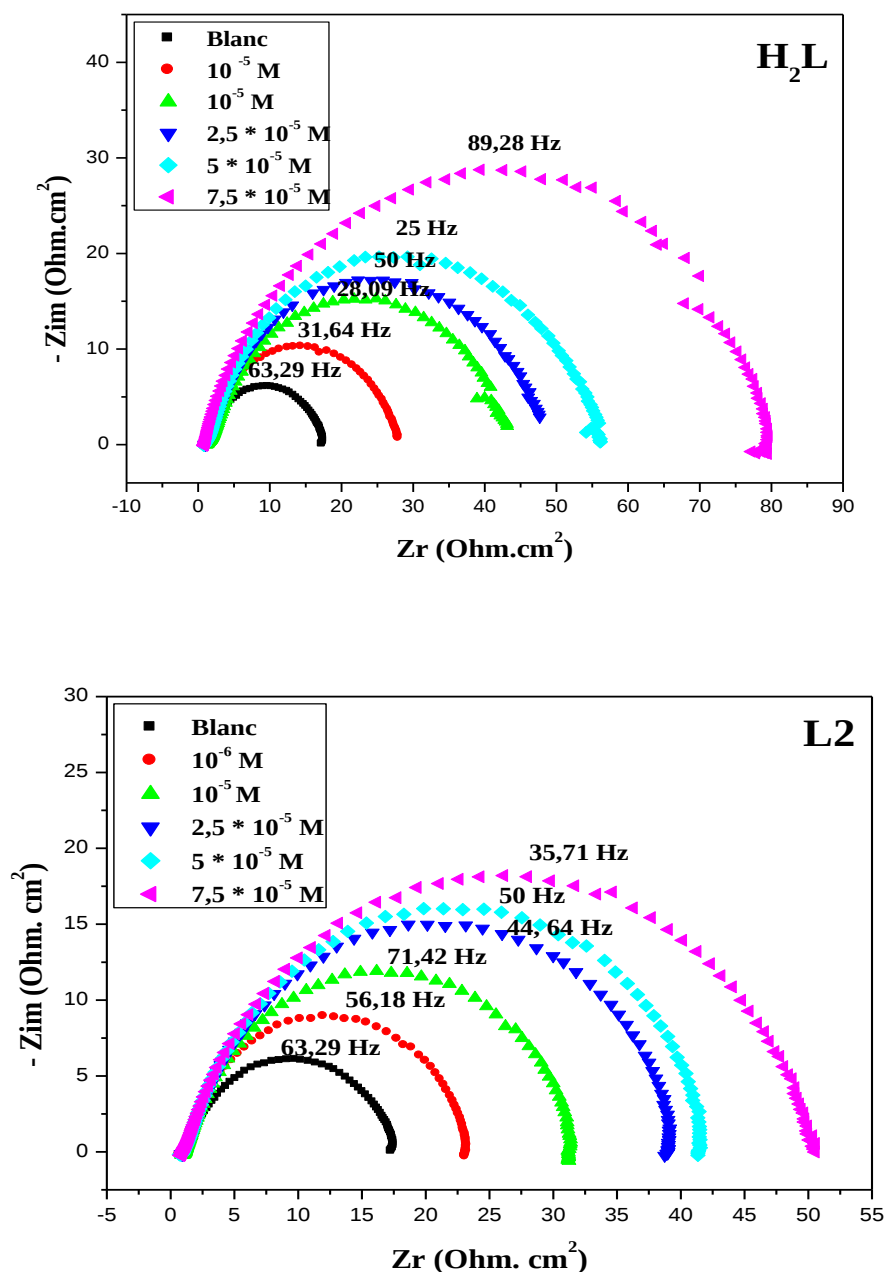


Figure IV.2: Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H_2L et de $L2$ à $25^\circ C$.

Pour toutes les concentrations de H_2L et de $L2$, un seul demi-cercle capacitif est présent correspondant à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Ce type de diagramme

indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure IV.3) (ce même comportement est observé pour toutes les concentrations). Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant ainsi que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteurs. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, il est facile d'accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge (**R_{ct}**) et de la capacité de la double couche (**C_{dl}**) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du H₂L et du L2 dans les conditions opératoires considérées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$EI(\%) = \frac{R_{ct0}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{ct0}^{-1}} \times 100 \quad (3)$$

Où R_{ct0}^{-1} et R_{ct}^{-1} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition d'inhibiteurs. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice **$EI(\%)$** pour différentes concentrations de H₂L et de L2 pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sont obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique et sont réunies dans le tableau IV.2.

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

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f(-Z_{i_{max}})} \times \frac{1}{R_{ct}} \quad (4)$$

Tableau IV.2: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1 M, sans et avec addition de différentes concentrations de composés H_2L et de L2 à 25 °C.

Inhibiteur	C (M)	R_s (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)	θ
H_2L	Blanc	1,320	15,07	1223,0	-	-
	$1,0 \times 10^{-6}$	0,975	26,21	924,7	42,15	0,42
	$1,0 \times 10^{-5}$	1,572	40,41	574,8	62,48	0,62
	$2,5 \times 10^{-5}$	0,752	46,59	530,9	67,46	0,67
	$5,0 \times 10^{-5}$	1,085	53,82	579,5	71,83	0,71
L2	$7,5 \times 10^{-5}$	0,900	78,01	112,9	80,56	0,80
	$1,0 \times 10^{-6}$	1,067	21,23	639,1	29,01	0,29
	$1,0 \times 10^{-5}$	1,242	29,04	450,0	48,10	0,48
	$2,5 \times 10^{-5}$	1,288	36,97	415,9	59,23	0,59
	$5,0 \times 10^{-5}$	1,187	39,64	398,7	61,99	0,62
	$7,5 \times 10^{-5}$	1,064	48,44	373,9	68,88	0,69

L'observation de ce tableau nous permet de dire que:

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (R_{ct}) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette dernière est associée à l'adsorption du H_2L et de L2 sur la surface de l'acier. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des inhibiteurs H_2L et L2 adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [142,143].

L'efficacité inhibitrice **EI (%)**, augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 80,56 % pour la concentration de $7,5 \times 10^{-5} M$ dans le cas du H_2L .

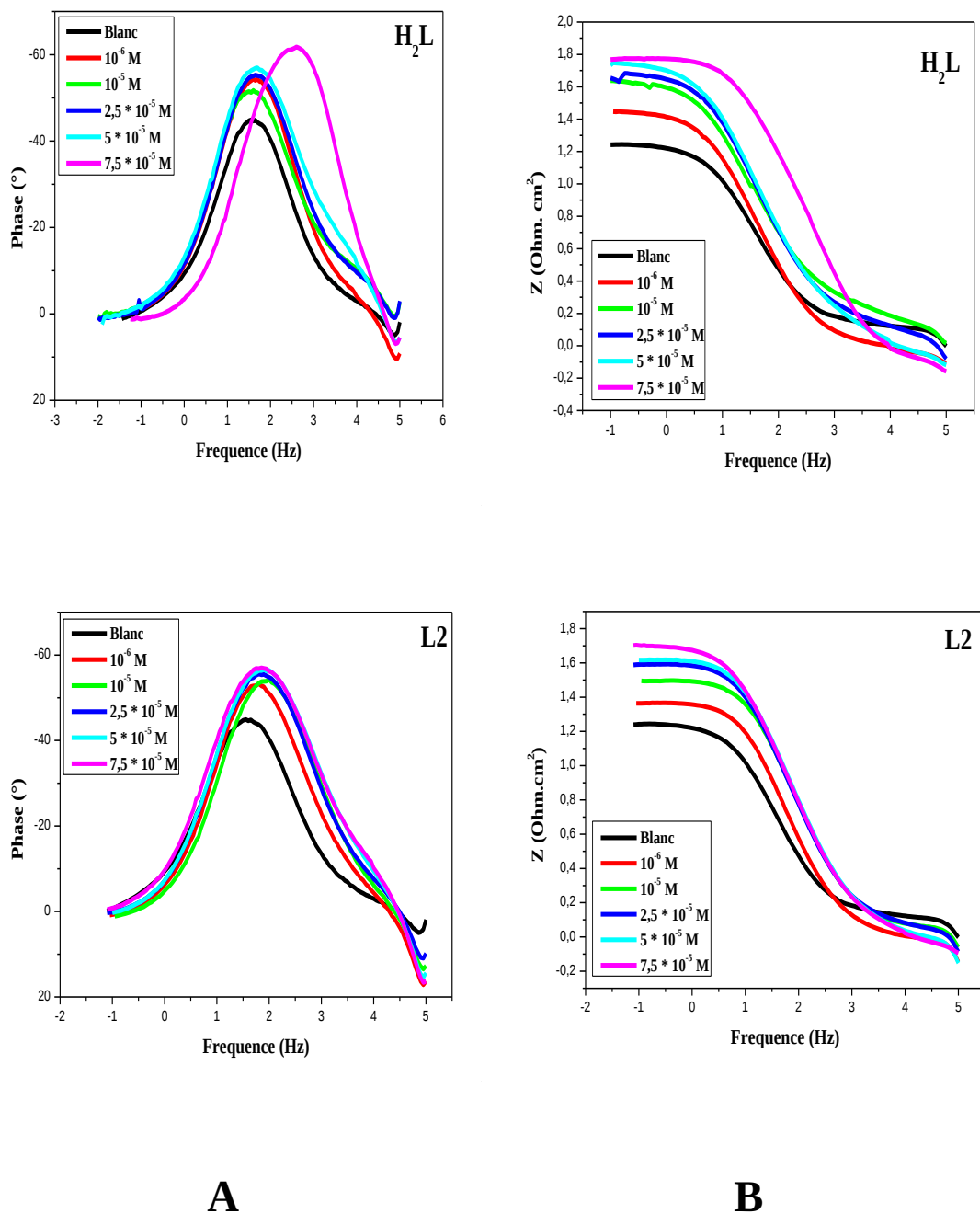


Figure IV.3: Diagrammes de Bode pour l'acier dans HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur H_2L et de L_2 et à 25 °C.

A : Phase = f(Fréquence)

B : Z = f(Fréquence)

Sur le diagramme de Bode, une seule constante de temps est détectée pour les concentrations en inhibiteur comprise entre 10^{-6} M et $7,5 \times 10^{-5}$ M (Figure IV.3).

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal /

solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de diagrammes d'impédances est donné dans la figure IV.4. Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondant à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

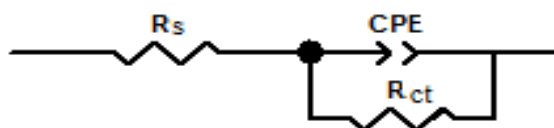
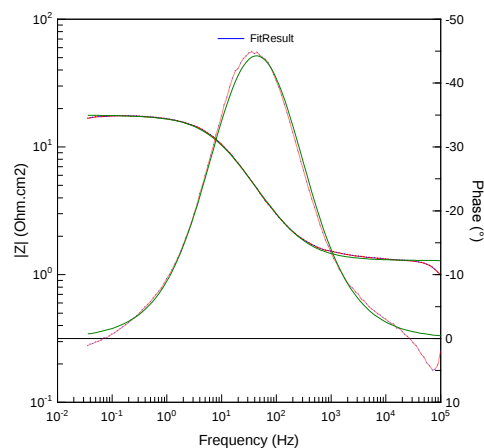
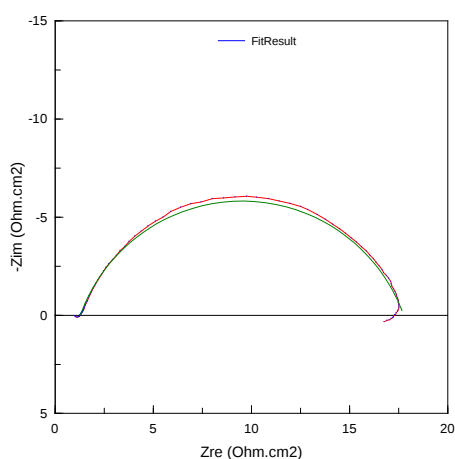


Figure IV.4: Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (Figure IV.4). Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés. Les diagrammes de Nyquist et Bode pour la concentration optimale $7,5 \times 10^{-5}$ M de H_2L et de L2 sont présentés sur la figure IV.5.

HCl



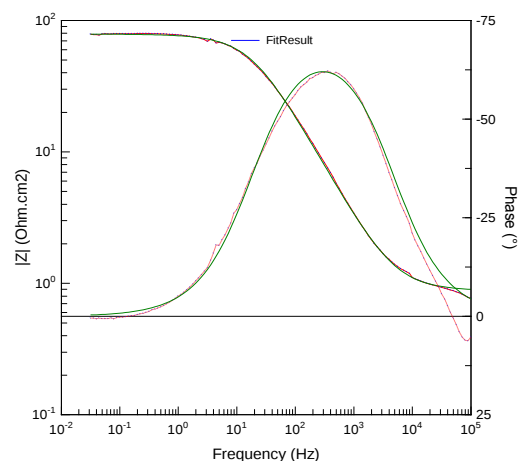
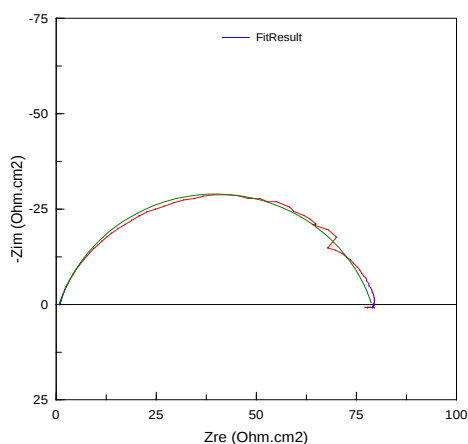
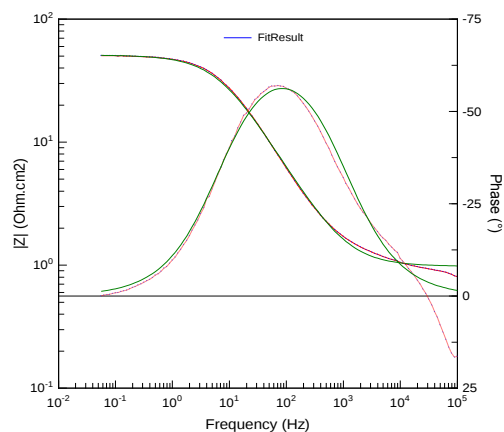
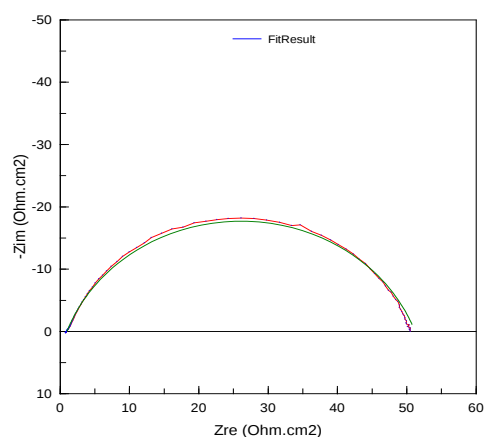
H₂L**L2****A****B**

Figure IV.5: Diagrammes d'impédance pour l'acier dans HCl 1M + $7,5 \times 10^{-5}$ M de H₂L et de L2: (A) diagramme de Nyquist et (B) diagramme de Bode; (.....) Résultat expérimental; (—) Résultat ajustement.

La variation de l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff de H₂L et de L2 en fonction de la concentration est illustrée par la figure IV.6.

Dans les deux situations, l'efficacité de la protection accroît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale en présence de H₂L.

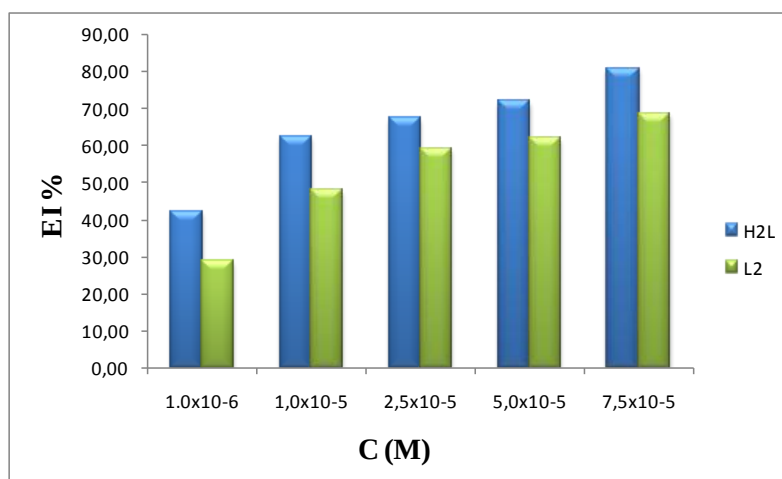


Figure IV.6: Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue de différentes concentrations d'inhibiteurs H_2L et L_2 à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique

IV.3. Effet de Température

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [144, 145]. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées. [146].

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs a été étudiée par les courbes intensité-potentiel. Les courbes de polarisation obtenues dans HCl 1M sans et avec addition de $7,5 \times 10^{-5}M$ d'inhibiteurs (à titre d'exemples) dans la gamme de température (25-55°C) sont présentées dans la figure IV.7. Pour les autres concentrations, les courbes ont les mêmes allures.

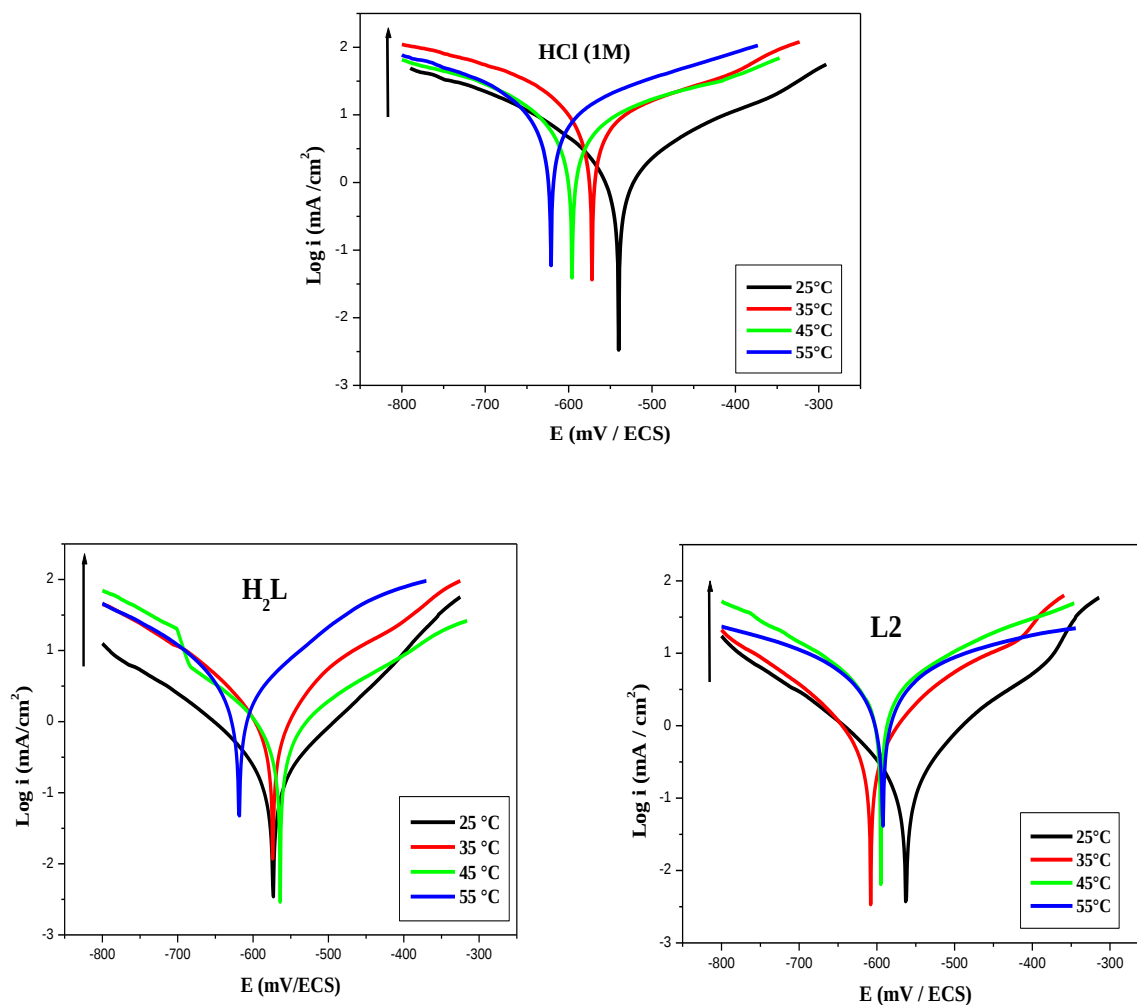


Figure IV.7: Courbes de polarisation obtenues pour l'acier dans la solution $\text{HCl} + 7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de H_2L et de L2 à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition de H_2L et de L2 à différentes concentrations et à différentes températures sont rassemblées dans les tableaux (IV.3. et IV.4.).

Tableau IV.3: Paramètres électrochimiques obtenus par courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de H2L à différentes températures.

$T (^{\circ}C)$	$C (M)$	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	EI (%)	θ
25°C	Blanc	554	127,8	160,8	1,67	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	564	107,7	126,0	1,15	31,10	0,31
	1,0x10 ⁻⁵	540	98,1	89,7	0,33	80,20	0,80
	2,5x10 ⁻⁵	517	114,0	78,4	0,27	83,80	0,83
	5,0x10 ⁻⁵	529	108,8	76,0	0,26	84,40	0,84
	7,5x10 ⁻⁵	573	90,9	96,9	0,14	91,60	0,91
35°C	Blanc	595	175,9	263,4	7,15	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	581	82,4	116,0	1,70	76,22	0,76
	1,0x10 ⁻⁵	577	86,6	113,8	1,47	79,44	0,79
	2,5x10 ⁻⁵	580	82,8	101,8	1,40	80,42	0,80
	5,0x10 ⁻⁵	575	85,6	113,0	1,03	85,59	0,86
	7,5x10 ⁻⁵	573	87,9	76,0	0,65	90,91	0,91
45°C	Blanc	571	115,2	201,9	7,32	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	585	83,3	115,6	3,54	51,64	0,52
	1,0x10 ⁻⁵	587	81,7	110,0	3,04	58,47	0,58
	2,5x10 ⁻⁵	586	78,4	109,3	2,45	66,53	0,67
	5,0x10 ⁻⁵	584	83,0	106,7	2,13	70,90	0,71
	7,5x10 ⁻⁵	564	113,7	127,2	0,60	91,80	0,92
55°C	Blanc	621	145,5	192,5	8,74	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	614	105,7	121,7	6,44	26,31	0,26
	1,0x10 ⁻⁵	611	123,1	149,7	5,56	36,38	0,36
	2,5x10 ⁻⁵	591	60,9	65,7	4,65	46,79	0,47
	5,0x10 ⁻⁵	613	84,6	111,6	3,51	59,83	0,60
	7,5x10 ⁻⁵	618	133,2	147,8	2,92	66,59	0,67

Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques obtenus par courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de L2 à différentes températures.

$T (^{\circ}C)$	$C (M)$	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	EI (%)	θ
25°C	Blanc	554	127,8	160,8	1,67	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	571	86,1	93,8	0,67	59,82	0,60
	1.0x10 ⁻⁵	567	88,3	91,6	0,57	65,98	0,66
	2,5x10 ⁻⁵	565	89,2	78,2	0,31	81,49	0,81
	5,0x10 ⁻⁵	567	95,5	87,4	0,18	89,82	0,90
	7,5x10 ⁻⁵	562	97,4	88,9	0,15	90,83	0,91
35°C	Blanc	595	175,9	263,4	7,15	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	598	126,3	136,1	1,58	77,97	0,78
	1.0x10 ⁻⁵	597	85,7	96,4	1,10	84,56	0,85
	2,5x10 ⁻⁵	597	60,4	69,1	0,72	89,96	0,90
	5,0x10 ⁻⁵	595	64,2	69,1	0,69	90,36	0,90
	7,5x10 ⁻⁵	607	80	74,8	0,35	95,12	0,95
45°C	Blanc	571	115,2	201,9	7,32	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	605	99	133,3	2,81	63,08	0,63
	1.0x10 ⁻⁵	603	73,4	97	2,75	63,92	0,64
	2,5x10 ⁻⁵	607	76,2	104,7	2,58	66,29	0,66
	5,0x10 ⁻⁵	592	87,8	121,3	2,39	68,95	0,69
	7,5x10 ⁻⁵	594	76,4	78,8	1,39	82,94	0,83
55°C	Blanc	621	145,5	192,5	8,74	-	-
	1.0x10 ⁻⁶	590	84,7	91,6	4,18	52,17	0,52
	1.0x10 ⁻⁵	597	102,9	131,3	3,72	57,44	0,57
	2,5x10 ⁻⁵	599	62,0	72,0	3,18	63,62	0,64
	5,0x10 ⁻⁵	597	99,9	117,5	2,31	73,57	0,74
	7,5x10 ⁻⁵	592	82,8	85,5	1,32	84,90	0,85

A partir de ces résultats obtenus, on peut faire les remarques suivantes :

L'efficacité inhibitrice pour le composé H₂L est presque constante dans le domaine de température de 25°C à 45°C. Au-delà de cette température, elle diminue car l'augmentation de la température provoque la désorption de H₂L sur la surface de l'acier doux. [149]. En revanche, pour le composé L2, elle augmente dans le domaine de température de 25°C à 35°C, puis elle diminue. Cet accroissement est dû probablement à l'augmentation de la densité électronique [150].

Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est peu modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.

L'évolution des courants de corrosion en fonction de la température est représentée par la figure IV.8 :

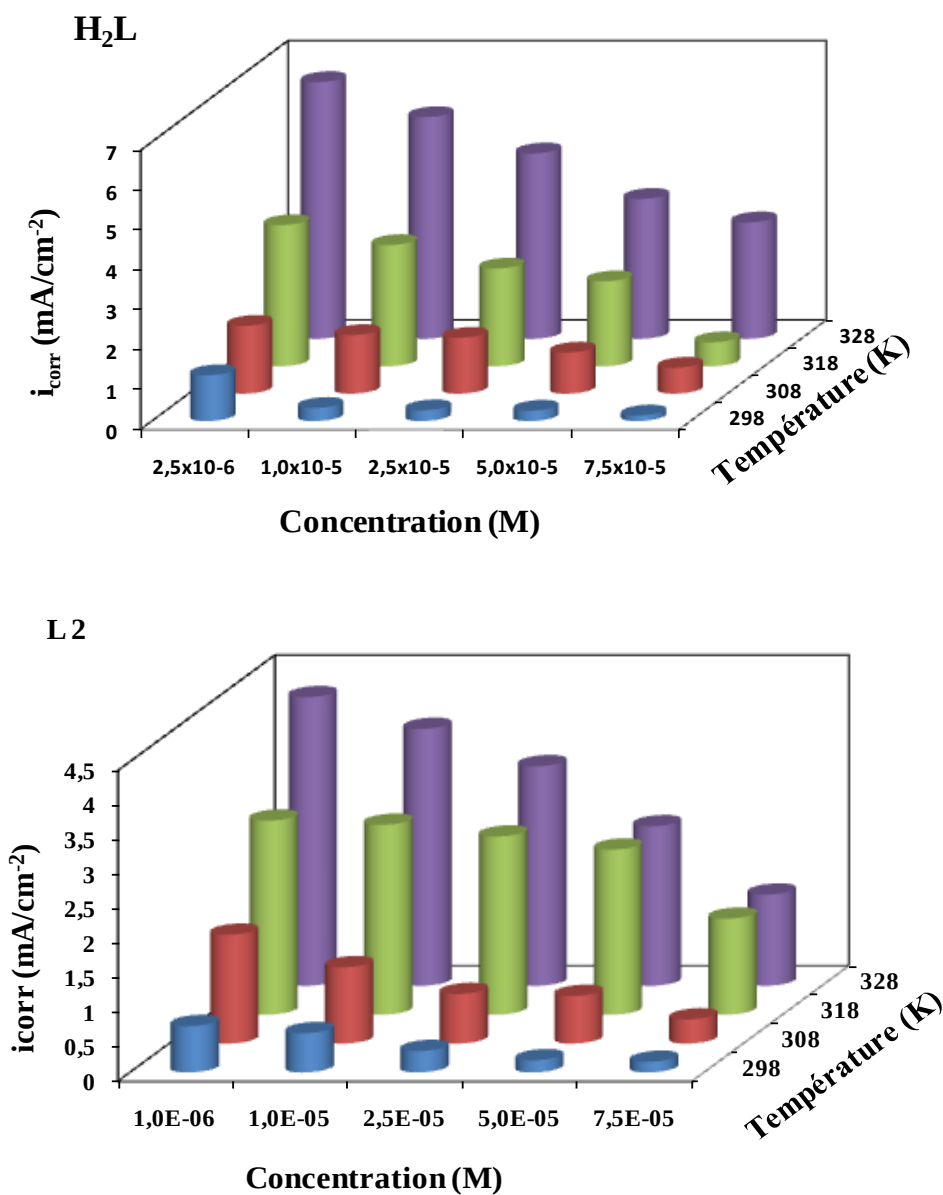


Figure IV.8: Evolution des courants de corrosion en fonction de la température dans la solution HCl en présence de H₂L et de L2 avec différentes concentrations.

D'une manière générale, les valeurs des densités de courant augmentent avec la température, que ce soit en présence ou en absence d'inhibiteur dans la solution ; confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

Dans le but de déterminer les paramètres d'activation du processus de corrosion réalisés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur, l'énergie

d'activation (E_a) a été déterminée à partir des courbes de polarisation en utilisant les valeurs de I_{corr} obtenues. La loi d'Arrhenius s'écrit dans ce cas :

$$I_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Où I_{corr} est la densité du courant de corrosion (mA/cm^2), A une constante (facteur pré-exponentiel), E_a l'énergie d'activation ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température ($^{\circ}\text{K}$).

La figure IV.9 illustre la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln I_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec addition de H_2L et de L2 .

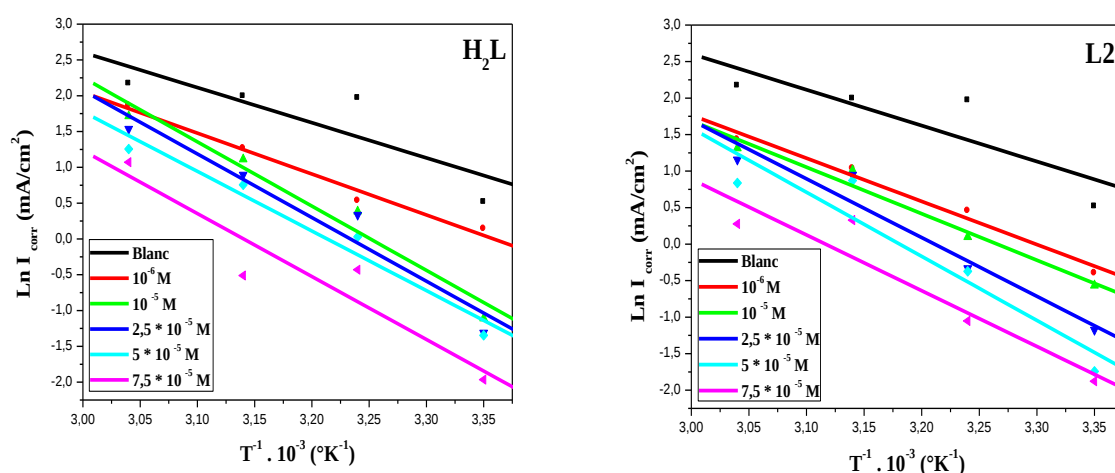


Figure IV.9: Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier dans le HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de H_2L et de L2 .

A partir de la relation d'Arrhenius, les énergies d'activation pour les différentes concentrations peuvent être calculées (Tableau IV.5). Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de 1.

Les valeurs de E_a ont été calculées à partir de la figure IV.9. La comparaison des énergies d'activation (E_a) obtenues en absence ou en présence de l'inhibiteur (E_{ai}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température.

Tableau IV.5: Energie d'activation E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de H_2L et de L2.

Inhibiteur	C (M)	E_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹ .°K ⁻¹)
H_2L	Blanc	40,87	37,92	-110,63
	1.0x10 ⁻⁶	47,53	44,95	-94,11
	1,0x10 ⁻⁵	69,28	66,70	-31,13
	2,5x10 ⁻⁵	73,16	70,58	-23,99
	5,0x10 ⁻⁵	73,94	71,35	-14,66
	7,5x10 ⁻⁵	74,67	72,09	-10,99
L2	1.0x10 ⁻⁶	49,16	46,58	-91,55
	1,0x10 ⁻⁵	52,96	50,38	-80,80
	2,5x10 ⁻⁵	63,54	60,95	-55,74
	5,0x10 ⁻⁵	66,92	64,34	-38,86
	7,5x10 ⁻⁵	72,99	70,41	-21,56

D'après les valeurs obtenues, l'addition des inhibiteurs H_2L et L2 en concentration croissante à la solution d'acide augmente la valeur de E_a . L'explication de l'augmentation de l'activation d'énergie peut être attribuée à une diminution sensible de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface en acier doux avec une augmentation de la température et une augmentation correspondante de la corrosion [149-150].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation (ΔH_a°) et l'entropie d'activation (ΔS_a°), selon l'équation suivante [151,152]:

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (7)$$

Où h : Constante de Plank, N : Nombre d'Avogadro.

La variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite (Figure IV.10), avec une pente de $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$. Il est donc facile de calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

Les valeurs des enthalpies (ΔH_a°) et des entropies (ΔS_a°) sont données dans le tableau IV.5. Les valeurs positives de (ΔH_a°) en absence et en présence d'inhibiteurs sont le reflet de la

nature endothermique du processus de dissolution d'acier et ils indiquent que la dissolution de l'acier est difficile [153,155]. Les valeurs de ΔS_a° en absence et en présence des inhibiteurs sont négatives ; indiquant ainsi que le procédé d'adsorption s'accompagne d'une diminution d'entropie ; c'est-à-dire, après l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, les molécules en solution peuvent se déplacer librement et s'adsorbent facilement sur la surface de l'acier ce qui conduit en conséquence à la diminution de l'entropie. [153, 156].

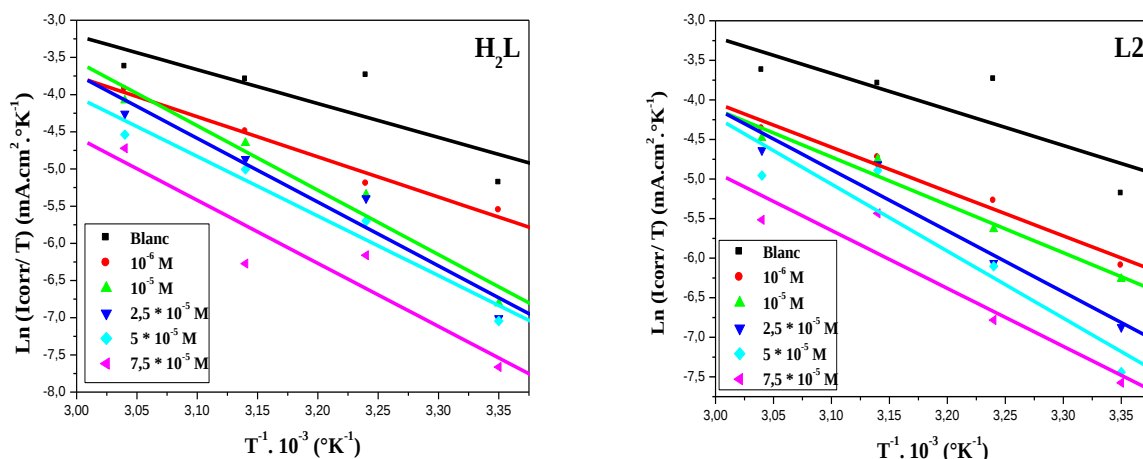


Figure IV.10: Variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour les deux composés H_2L et L_2 .

IV.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique.

L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur.
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal.
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des courbes de polarisation dans le domaine de température étudié (25-55°C) (Tableau IV.3 et Tableau IV.4), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption des inhibiteurs. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme

d'adsorption convenable (Figure IV.11, Figure IV.12 et Figure IV.13). Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par l'équation suivante :

$$C/\theta = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (8)$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (9)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (10)$$

Où a une constante d'interaction entre particules adsorbées, K la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Le tracé de (C/θ) en fonction de la concentration en inhibiteurs de H_2L et de $L2$ à 25 °C en milieu HCl 1 M est linéaire avec une corrélation unité dans le cas de l'adsorption de Langmuir (Figure IV.14). Cela montre que l'adsorption de H_2L et de $L2$ sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

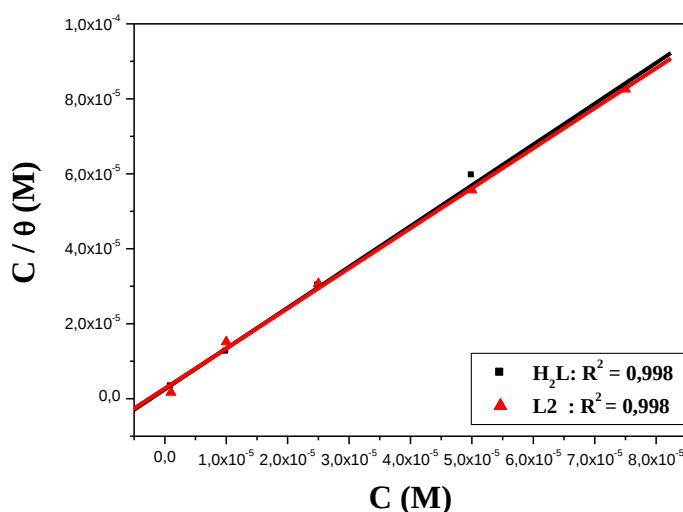


Figure IV.11: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de H_2L et de $L2$ à 25 °C.

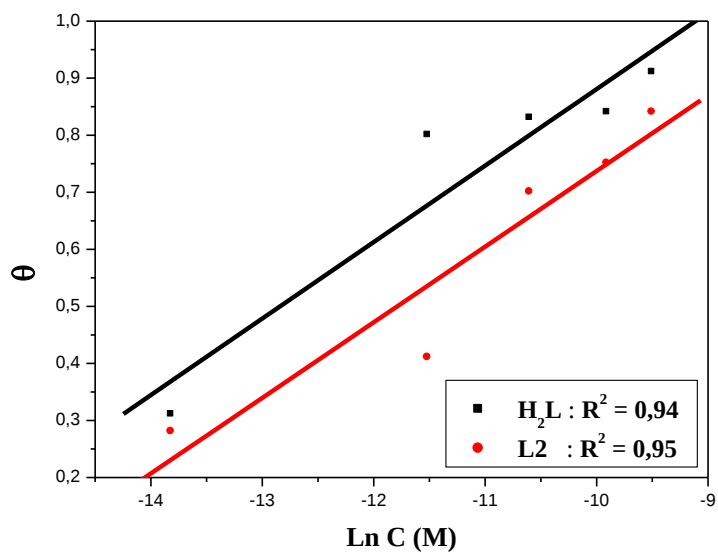


Figure IV.12: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de H_2L et de L2 à 25 °C.

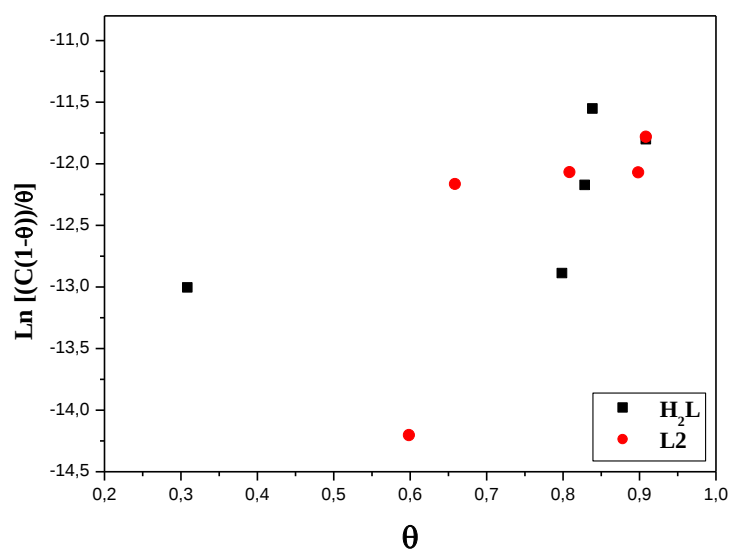


Figure IV.13: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de H_2L et de L2 à 25 °C.

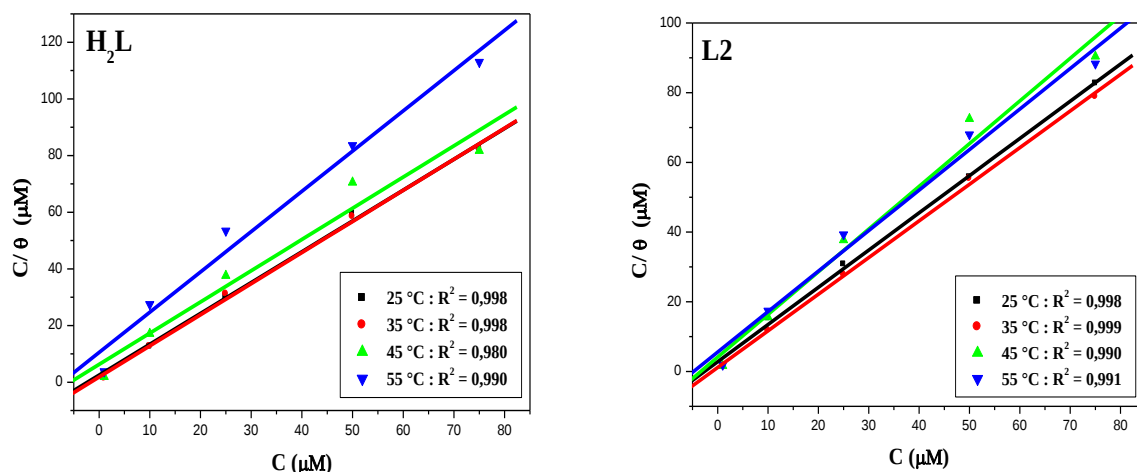


Figure IV.14: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de H₂L et de L2 à différentes températures

On constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. Les valeurs des constantes d'adsorption à différentes températures sont obtenues en extrapolant les droites des isothermes d'adsorption de Langmuir par rapport à l'axe $(1 - \theta/\theta)$, (Tableau IV.6). Les valeurs assez élevées de K_{ads} sont une caractéristique d'une forte adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface de l'acier [153].

La constante d'équilibre K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante :

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

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température et la valeur 55,5 représente la concentration de l'eau en solution (mole. l⁻¹).

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) peut donc être calculée à partir de l'équation (11) et sa variation en fonction de la température (Figure IV.15), permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}°) par l'équation bien connue de Gibbs Helmholtz [155, 157-159]:

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \quad (12)$$

Pour expliquer le phénomène d'adsorption de la molécule de l'inhibiteur thermodynamiquement, l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}°) peuvent être calculé selon l'équation de Vant'Hoff. [157, 159]:

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad (13)$$

L'évolution de ΔG_{ads}° en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques obtenus pour les composés H_2L et $L2$, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir comme il est montré dans le tableau IV.6.

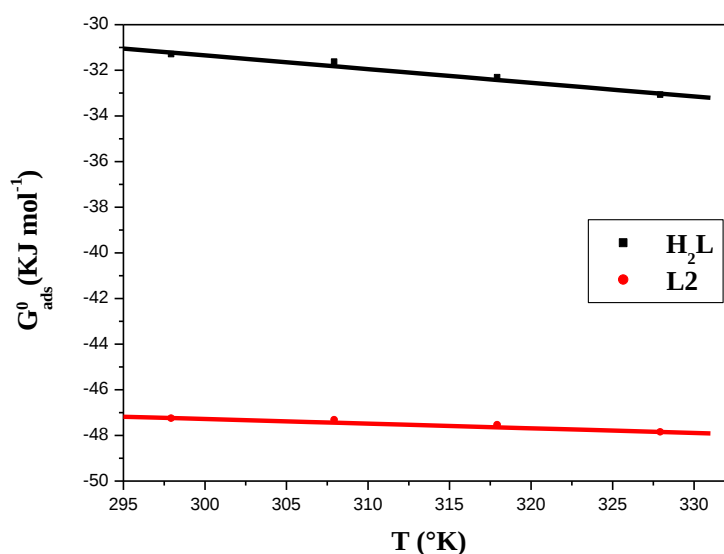


Figure IV.15: Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température.

Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans HCl (1M)

Inhibiteur	Temperature	$K_{ads} \times 10^6$ (M^{-1})	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ ($KJ.mol^{-1}$)	ΔH_{ads}° ($KJ.mol^{-1}$)	ΔS_{ads}° ($J.mol^{-1} . ^{\circ} K^{-1}$)
H_2L	25	0,00559	31,352	-25,711	20,667
	35	0,00549	31,676		
	45	0,00493	32,358		
	55	0,00198	33,124		
$L2$	25	3,58	47,305	-46,922	22,295
	35	2,372	47,374		
	45	1,049	47,590		
	55	0,675	47,909		

Il est connu que K_{ads} représente la constante d'équilibre du processus réactionnel adsorption-désorption ; ou bien c'est la capacité des liaisons de l'inhibiteur sur la surface métallique. Donc d'après le tableau IV.6, l'augmentation de la température provoque la désorption de certains composants adsorbés sur la surface de l'acier doux et cela confirme le mécanisme physisorption. [160].

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption des inhibiteurs et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique de l'acier [161]. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 KJ. mol^{-1} ou bien moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (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) [149,162-164]. Selon les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues, les remarques qui peuvent être faites sont les suivantes :

- Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption dans notre étude sont autour de -31 kJ / mol pour l'inhibiteur H_2L . Ce qui nous permet de dire que le mécanisme d'adsorption est mixte (chimisorption et physisorption) [165- 167].
- Les valeurs de ΔG°_{ads} , pour l'inhibiteur L2, sont plus négatives de -40 KJ. mol^{-1} c'est-à-dire qu'il y a un transfert des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal pour former des liaisons de coordination de type métallique montrant que cet inhibiteur est chimisorbé. [168].
- Un autre paramètre a été utilisé dans la détermination du processus d'adsorption, si $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ le processus est attribué à la chimisorption, par contre si $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$, il peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption [169-172]. Dans ce travail, les valeurs calculées de ΔH°_{ads} sont égales respectivement à $-25,71$ et $-46,92 \text{ KJ. mol}^{-1}$ pour H_2L et pour L2, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs de l'entropie standard ΔS°_{ads} en présence de H_2L et de L2 sont positives, traduisant ainsi une augmentation de désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbés [157, 158]. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [159].

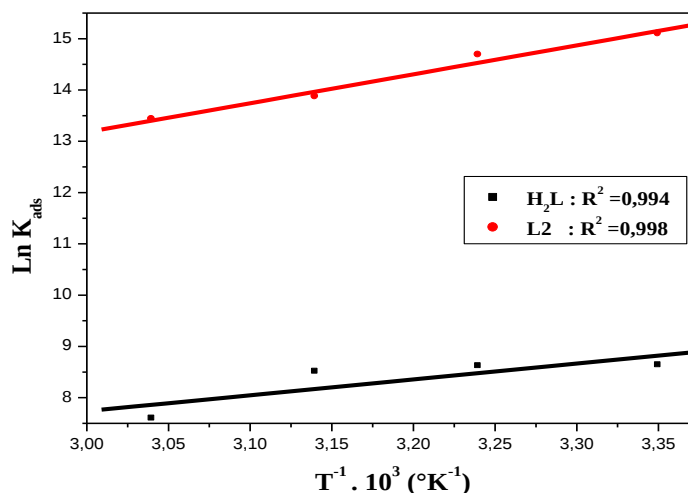


Figure IV.16: Courbe de Vant'Hoff pour le système acier/ H_2L , $\text{L2}/\text{HCl}$ 1M.

Concernant le processus d'inhibition, il est généralement admis que l'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal-solution est la première étape dans le mécanisme d'action des inhibiteurs dans les milieux acides agressifs. L'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution chlorhydrique par les composés organiques peut être expliquée par leur adsorption. Certains types d'adsorption peuvent avoir lieu impliquant des molécules organiques à l'interface de la solution-métal: l'attraction électrostatique entre molécules chargées et le métal chargé, l'interaction entre les paires électroniques des hétéroatomes (N et O) et le métal et l'interaction des électrons (π) avec le métal [165]. Il est évident que l'adsorption des composés bases de Schiff H_2L et L2 sur la surface du métal peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes et les électrons (π) des molécules bases de Schiff et les orbitales (d) vacantes du fer [173]. Ces composés inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique. En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote telles les bases de Schiff, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro-donneurs comme les hétéroatomes (N et O), les groupes acétyle ($-\text{COCH}_3$) les groupes amines ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) et les motifs aromatiques (phényle) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier.

IV.5. Etude de la surface du métal

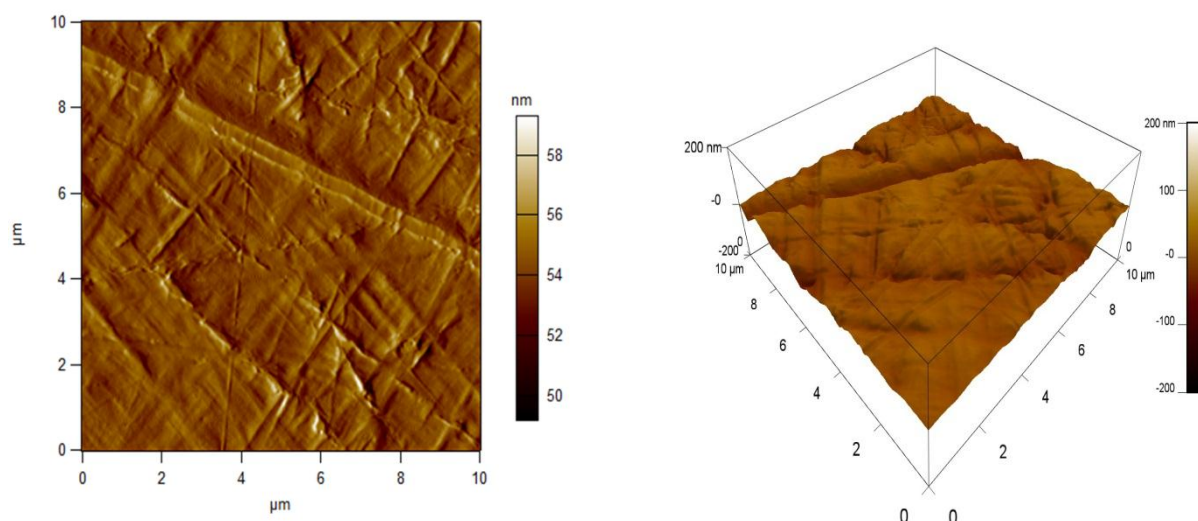
La morphologie de la surface de l'acier doux exposé à une solution de HCl 1 M en présence et en absence de H₂L et de L2 a été examinée par les hautes résolutions techniques (AFM et MEB).

IV.5.1. Microscope à Force Atomique (AFM)

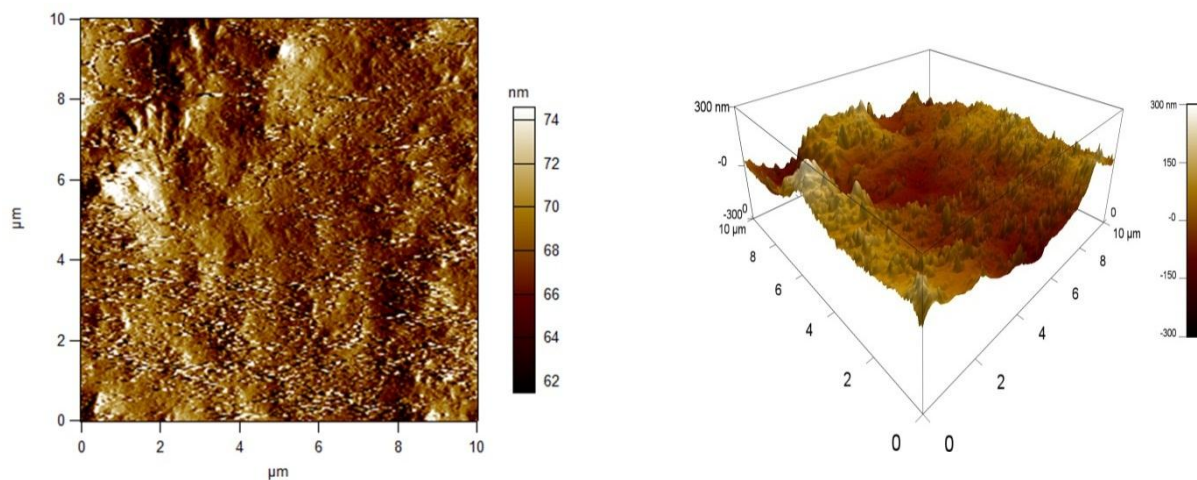
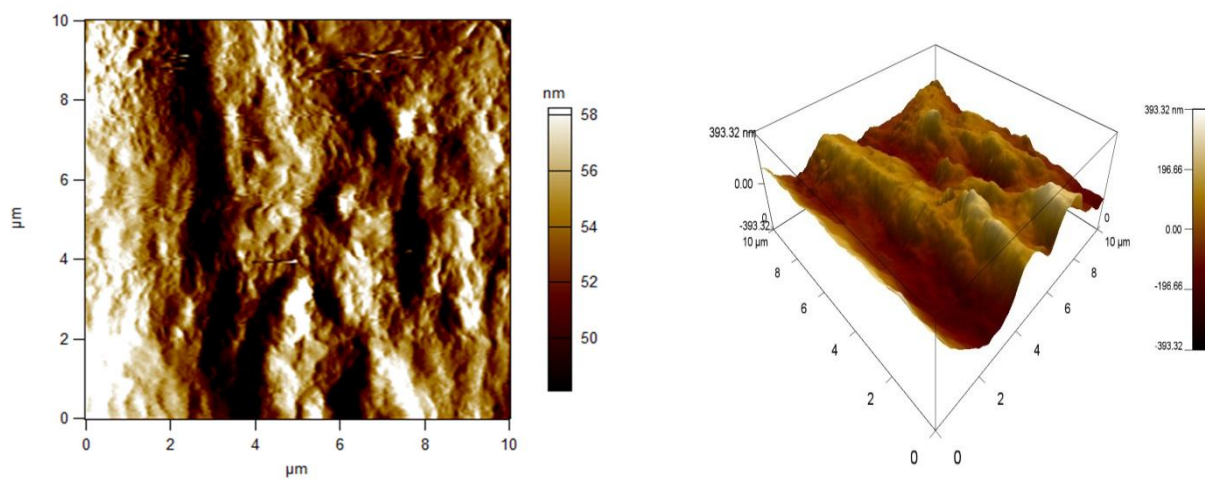
L'AFM est une technique puissante aux enquêtes à mener la morphologie de la surface au nano et à micro-échelle. Elle est devenu un nouveau choix pour étudier l'influence des inhibiteurs sur la production et le progrès de corrosion à l'interface métal / solution [174-177]. Les di- et les tridimensionnelles images AFM de la surface de l'acier doux exposé à 1 M d'une solution de HCl dans l'absence et la présence de $7,5 \cdot 10^{-5}$ M de H₂L et de L2 pendant 5 h sont présentées dans la figure IV.17.

La surface de l'électrode en acier doux exposé à une solution corrosive a eu une structure poreuse. La moyenne de la rugosité de la surface de l'acier en absence et en présence de HCl est, respectivement, de 11,681 et de 124,332 nm. Cependant, la surface est plus lisse en présence de H₂L et de L2, issue de l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux. La rugosité moyenne de la surface de l'acier doux après l'addition de l'inhibiteur H₂L et L2 sont respectivement 91,244 et 32,878nm. Les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface d'acier protégeant ainsi le métal contre la corrosion.

ACIER SEUL



ACIER + HCl

ACIER + HCl + H_2L 

ACIER + HCl + L2

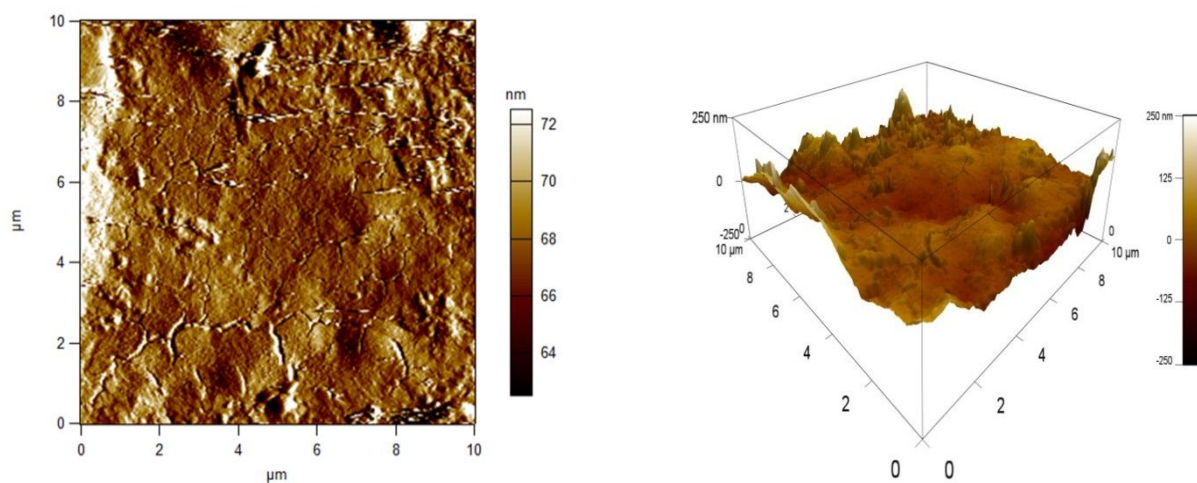
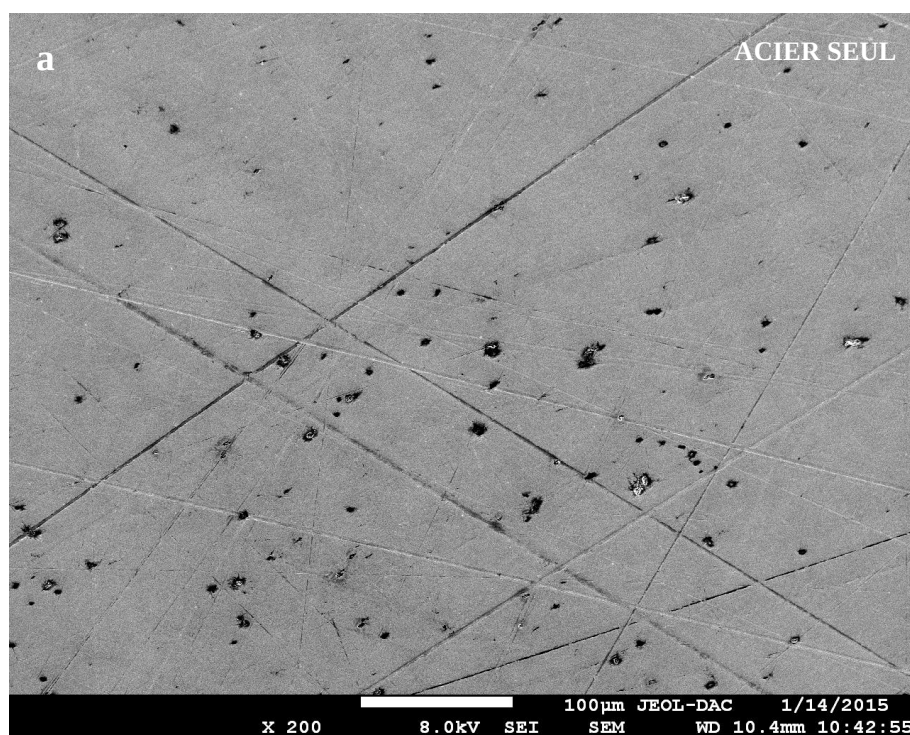


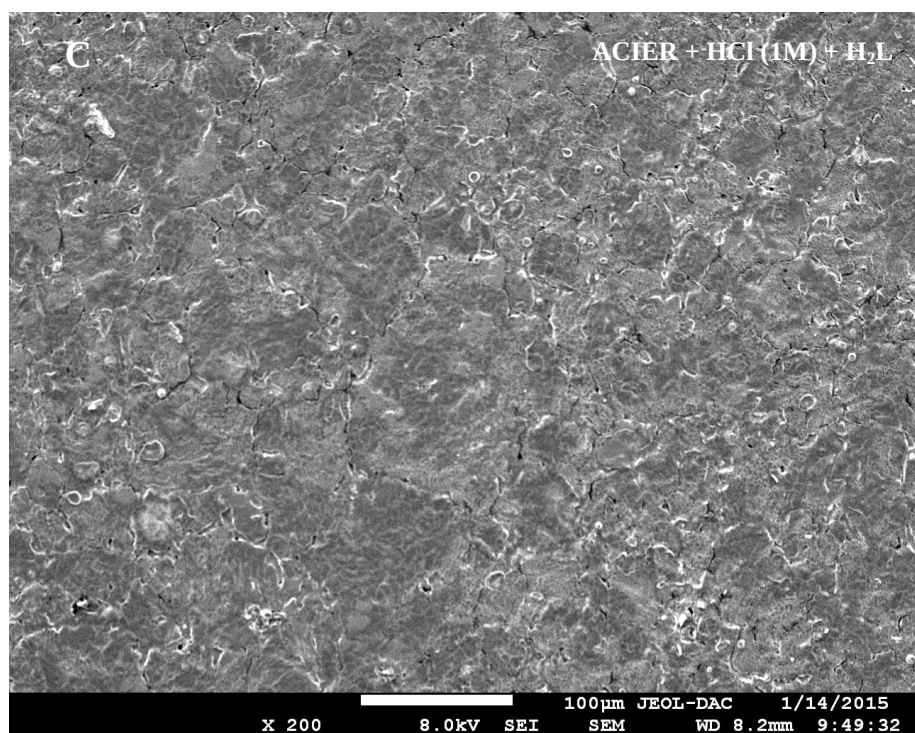
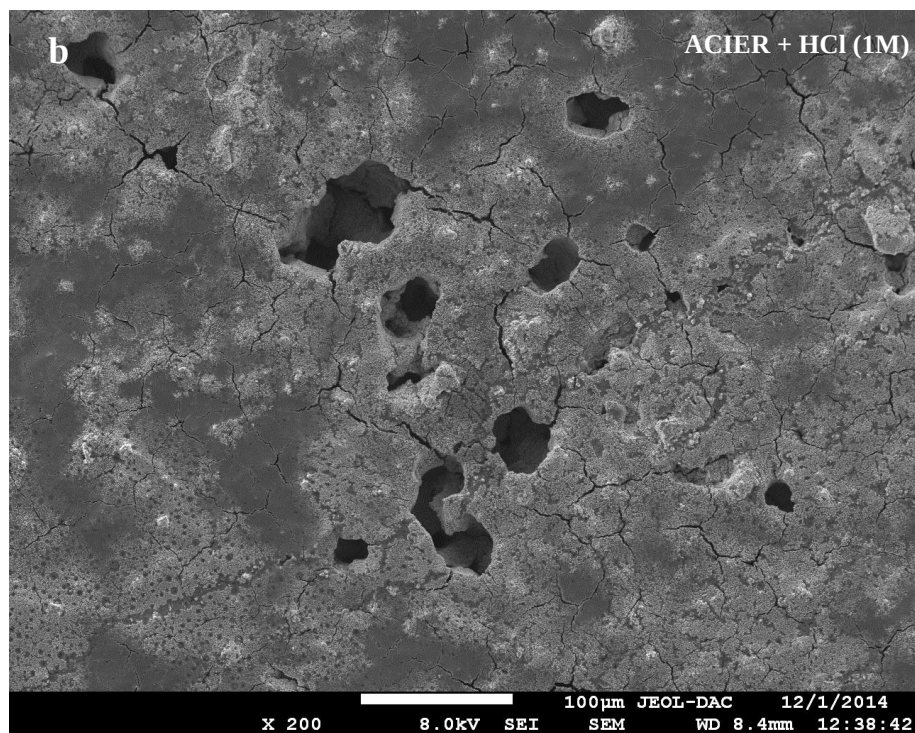
Figure IV.17: Micrographie (AFM) de la surface de l'acier après 5 h d'immersion à 25°C dans : $7,5 \times 10^{-5}$ M de H_2L et de L2 + HCl 1M.

IV.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs H₂L et L2 après 24h d'immersion dans le milieu corrosif. Des observations MEB ont été portées sur des échantillons d'acier avant immersion, et après 24h d'immersion à T=25°C dans le HCl1M seul et avec addition de 7,5.10⁻⁵ M de H₂L et de L2. Nous avons effectué des observations systématiques des échantillons analysés en comparant l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (Figure IV.18.a) et ceux traités (Figure IV.18.b, c, d). En effet, l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul (Figure IV.18.b) a été attaquée. Ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de H₂L ou de L2, les deux images de la surface de l'acier immergé pendant 24 h en milieu HCl 1M à 25°C (Figure IV.18.c, d) dévoilent que le métal est recouvert d'une épaisse couche traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif [169, 175, 178].

Les résultats obtenus de l'AFM sont en très bon accord avec les résultats SEM (MEB).





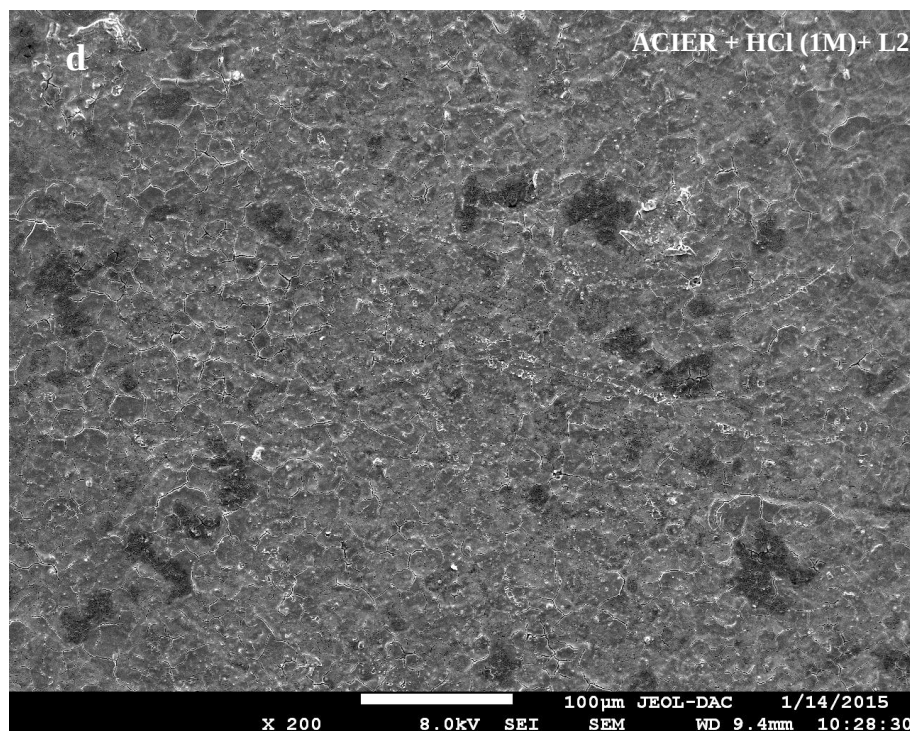


Figure IV.18: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25°C dans: $7,5 \times 10^{-5}$ M de H_2L et de $L2 + HCl$ 1M.

IV.6. Calculs théoriques

Les calculs chimiques quantiques ont été largement utilisés pour étudier le mécanisme réactionnel et pour étudier le mécanisme d'inhibition [179-182]. Il existe une relation entre les paramètres structuraux, tels que les propriétés électroniques d'inhibiteurs, l'orbitale moléculaire, la frontière d'énergie (E_{HOMO} , E_{LUMO}), l'énergie de gap, le moment dipolaire et la nature hydrophobe / hydrophile.

La répartition de charge des inhibiteurs étudiés et leurs efficacités d'inhibition ont été étudiées dans ce travail. L'utilisation de paramètres théoriques présente deux avantages principaux : d'une part, les divers composés et leurs fragments et substituant peuvent être caractérisés directement sur la base de leurs structures moléculaires uniquement; et d'autre part, le mécanisme proposé d'action peut être directement pris en compte dans le plan de la substance chimique réactivité des composés à l'étude [183]. En outre, ils ont été obtenus sans mesures au niveau du laboratoire, économisant ainsi du temps et de l'équipement, allégeant sécurité et d'élimination des préoccupations.

Dans cette partie du manuscrit, les calculs théoriques des différents paramètres ont été faits en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3lyp/6-31g(d) implanté dans le logiciel gaussien 2009-Rev b [184- 188].

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques dépend de nombreux facteurs [186] tels que : le nombre de centres d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique, la taille et la structure moléculaire [187], et afin de donner plus d'interprétations aux résultats expérimentaux, différents paramètres quantiques à savoir : E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ et le moment dipolaire (μ) ont été calculés.

Par définition, E_{HOMO} (l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée) est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie, HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptatives d'électrons possédant des orbitales moléculaires vacantes dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} (l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée) indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante [189-192]. Le tableau IV.7 regroupe les paramètres quantiques calculés pour les composés H_2L et L2.

Tableau IV.7: Paramètres chimiques quantiques calculés pour les composés H_2L et L2

Quantum paramètre	H_2L	L2
E_{HOMO} (eV)	-4.67	-5.54
E_{LUMO} (eV)	-0.91	-1.87
ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) (eV)	3.76	3.67
Moment dipolaire μ (D)	6.89	0.66
L'énergie totale (u a)	-1763.20	1603.56

D'après ce tableau les énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} de l'inhibiteur H_2L sont plus grandes que celles de l'inhibiteur L2 et par conséquent l'inhibiteur H_2L a une tendance de céder des électrons à des espèces acceptatives d'électrons possédant des orbitales moléculaires dont le niveau énergétique est bas. Pour le gap énergétique ($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) de H_2L est supérieur à celui de L2. Tenant compte du moment dipolaire (μ), l'accroissement de ce dernier peut conduire à une augmentation de l'inhibition, qui peut être lié à l'interaction dipôle-dipôle

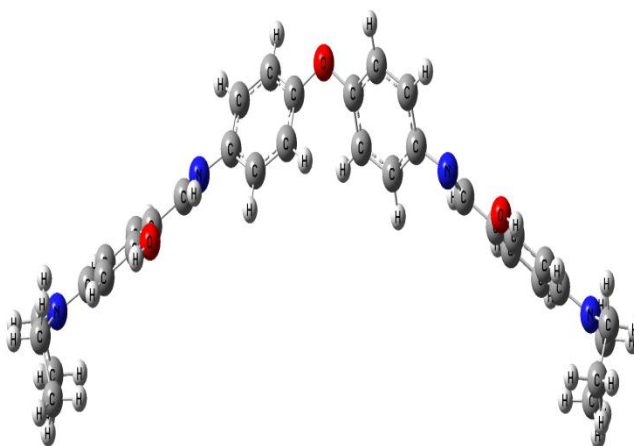
des molécules et la surface métallique [193- 195]. Ces résultats indiquent que H₂L est plus efficace que L2 [196, 197].

Il convient de dire que H₂L et L2 adsorbent principalement par interactions électrostatiques entre l'atome d'azote et les atomes de carbone chargés négativement et la surface du métal chargé positivement (physisorption). Quand la structure de H₂L et de L2 est optimisée, la structure non plane des inhibiteurs diminue la zone de contact entre les molécules H₂L et L2 et la surface de l'acier doux, tandis que les charges négatives plus élevées de N atomes semblent bénéfiques pour l'adsorption.

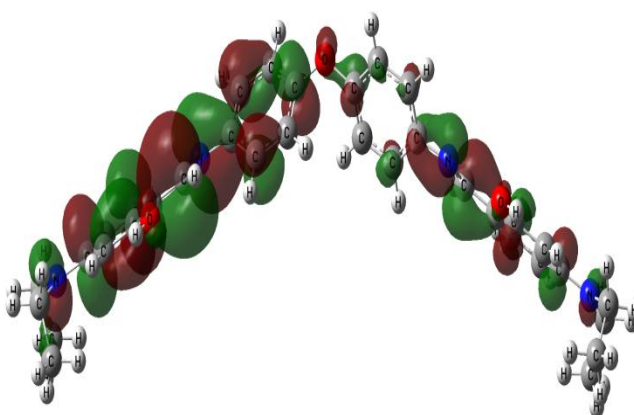
Les paramètres quantiques peuvent aussi prévoir que l'adsorption de H₂L et de L2 peut impliquer à la fois la physisorption et la chimisorption.

Structure
optimisée

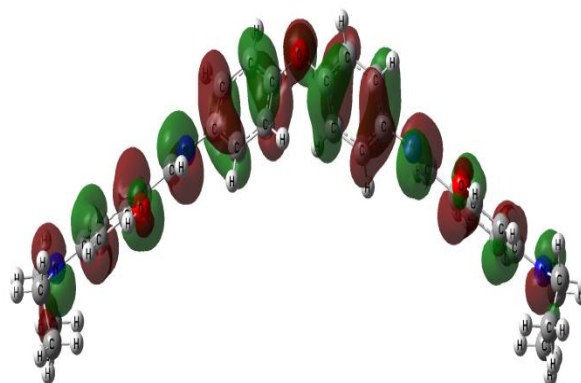
H₂L



LUMO



HOMO



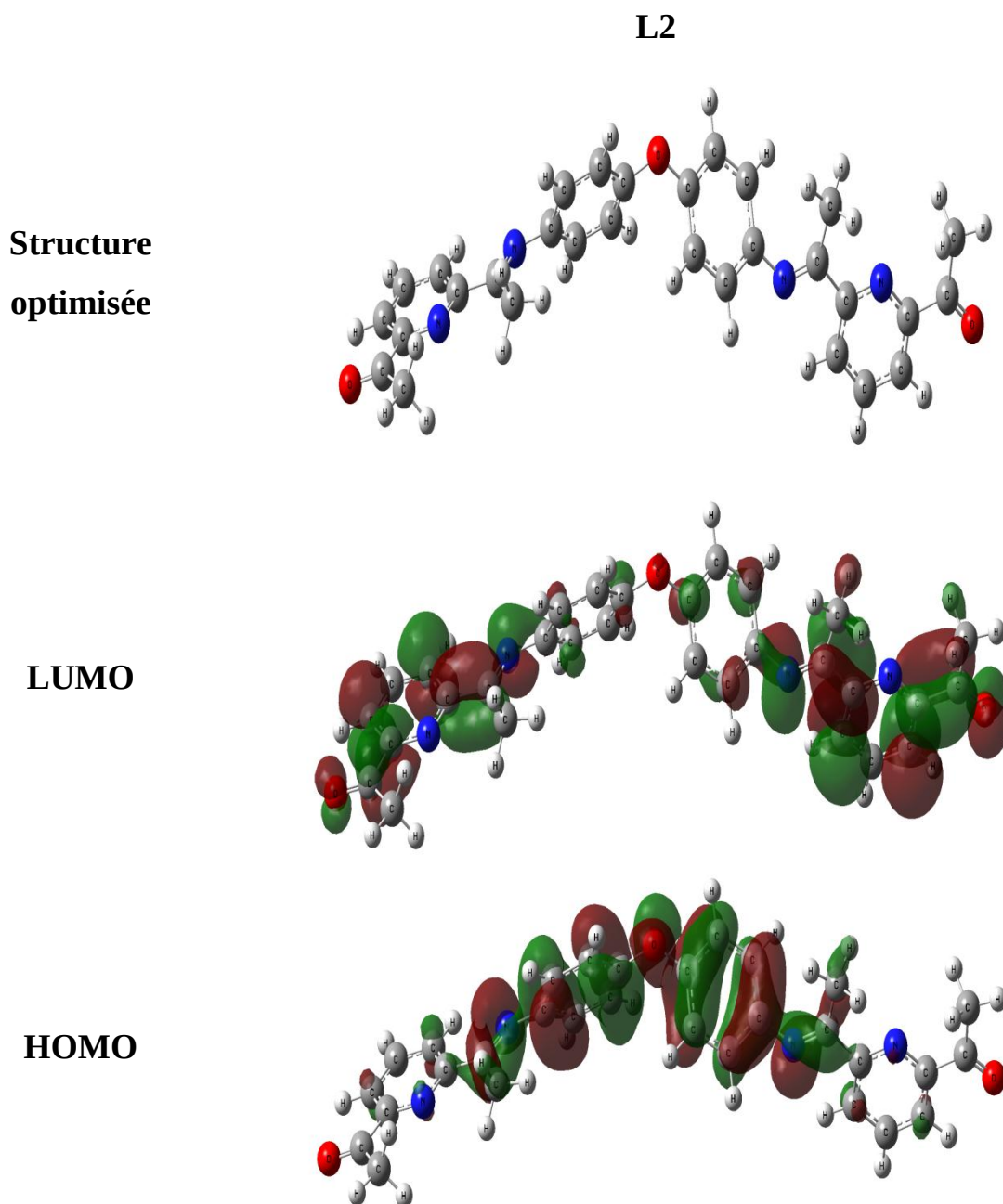


Figure IV.19: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs H_2L et L2.

Enfin, L'étude du pouvoir anti corrosif des inhibiteurs bases de Schiff H_2L et L2 de l'acier doux XC48 en milieu acide chlorhydrique 1M a permis de conclure que:

- La valeur de l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration des composés testés et atteint 91,60% et 90,83% à $7,5 \cdot 10^{-5} M$ pour H_2L et L2, respectivement.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que les deux inhibiteurs H_2L et L2 présentent un caractère mixte. Les valeurs des pentes de Tafel montrent que les inhibiteurs agissent sans modification du mécanisme de réduction des ions H^+ . En

outre, les densités du courant de corrosion diminuent avec l'augmentation de concentration des inhibiteurs..

- L'adsorption des composés bases de Schiff sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans HCl 1M.
- L'examen de la surface de l'acier par AFM et MEB en absence et en présences des inhibiteurs H₂L et L2 montre la formation d'une couche protectrice stable et insoluble.
- Les calculs théoriques montrent que la molécule ayant un moment dipolaire élevé et un faible gap d'énergie présente une bonne efficacité inhibitrice.

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape décrit la synthèse et la caractérisation par les méthodes spectroscopiques conventionnelles (RMN, IR, UV-visible...) et électrochimiques par voltampérométrie cyclique en milieu organique (DMF, TBAP 0,1M) sur électrode de platine ($d=1\text{mm}$) de deux nouveaux ligands base de Schiff H_2L et L2 et de leurs complexes métalliques de Cu (II) , Co (II) , Cd (II) et Ni(II) .

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de ces deux nouveaux composés organiques (H_2L et L2) sur la tenue à la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M par des méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface tel le microscope à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin une étude visant à corréler les résultats issue de la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation à la structure moléculaire a été effectuée en utilisant la méthode la méthode de théorie de densité fonctionnelle (DFT). Tous les calculs de DFT ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03 au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p).

Cette étude nous a permis de conclure que:

- ✓ L'analyse par la diffraction des Rayons X nous a permis de confirmer la structure du ligand synthétisé qui est le 4,4' bis (4-diéthylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphényléthèr diimine (H_2L).
- ✓ La différence de propriétés spectroscopiques entre les ligands et leurs complexes confirme que la coordination du centre métallique au ligand se fait à travers l'azote du groupement imine et l'oxygène du groupement phénolique dans le cas de H_2L et de l'acétylène dans le cas de L2 .
- ✓ La caractérisation spectroscopique et électrochimique des produits obtenus nous a permis de proposer une structure binucléaire dans le cas des complexes de Cu(II) , de Cd(II) et de Ni(II) et une structure mononucléaire dans le cas des complexes de Co(II) .
- ✓ Le travail mené sur les bases de Schiff H_2L et L2 a révélé que ces inhibiteurs sont efficaces contre la corrosion de l'acier doux en milieux HCl (1M) . L'efficacité

inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur de 91,60 et 90,83 % pour une concentration de $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$ à 25°C de H_2L et L_2 respectivement.

- ✓ L'analyse des courbes de polarisation montre que les deux inhibiteurs H_2L et L_2 présentent un caractère mixte et que l'adsorption de ces composés bases de Schiff sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans HCl 1M.
- ✓ L'étude de l'influence de la température pour les courbes de polarisation sur l'efficacité inhibitrice, montre qu'elle est presque constante dans le domaine de température de 25°C à 45°C . Au-delà de cette température, elle diminue car l'augmentation de la température provoque la désorption de H_2L de la surface de l'acier doux. En revanche, pour le composé L_2 , elle augmente dans le domaine de température de 25°C à 35°C grâce à l'augmentation de la densité électronique puis elle diminue.
- ✓ Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} nous ont permis de dire que l'adsorption du H_2L est de nature mixte et que pour L_2 il s'agit d'une chimisorption.
- ✓ L'examen de la surface de l'acier par AFM et MEB en absence et en présences des inhibiteurs H_2L et L_2 montre la formation d'une couche protectrice stable et insoluble.
- ✓ Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue de différentes méthodes et la structure moléculaire des inhibiteurs testés a été établie en faisant appel au calcul des différents paramètres quanto-chimiques. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus les énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} sont élevées plus l'inhibiteur est efficace. En outre le calcul du moment dipolaire montre qu'une meilleure efficacité correspond à des composés ayant un moment plus élevé.

Comme perspectives nous envisageons de faire :

- L'étude de l'état des surfaces métalliques recouvertes de films protecteurs en faisant appel à la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.
- L'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs par les mêmes composés.
- La synthèse et l'étude électrochimiques de nouveaux inhibiteurs organiques de type bases de Schiff.
- L'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur le pouvoir inhibiteur.

Références bibliographiques

- [1] S.S. Djebbar, B.O. Benali, J.P. Deloume. *Trans. Met. Chem.*, 23 (1998) 443.
- [2] Y.J. Hamada. *IEEE Trans. Electron Devices.*, 44 (1997) 1208.
- [3] R. Ramesh, M. Sivagamasundari. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33 (2003) 899.
- [4] J.C.Wu, N.Tang, W.S.Liu, M.Y.Tan, A.S.C.Chan, *Chin. Chem. Lett.*, 12 (2001) 757.
- [5] D. Chatterjee, A. Mitra, *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 175.
- [6] M. G. Bhowon, H. Li K. Wah, A. Dosieah, M. Ridana, O. Ramalingum, D. Lacour. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 34 (2004) 1
- [7] A.A.Khandar, S.A.Hosseini-Yazdi, S.A. Zarei. *Inorg. Chim. Acta.*, 358 (2005) 3211.
- [8] Q. Zhenlan, C. Shenhao, L. Ying, C. Xuegui. *Corr. Sci.*, 44 (2002) 703.
- [9] M.A.T. Gilmartin. *J. P. Hart, Analyst*, 120 (1995) 1029.
- [10] S. Kannan, M.R.A. Pillai, P.A.Droege, S. Jurisson, C.L. Barnes. *Inorg. Chim. Acta.*, 254 (1997) 397.
- [11] H.S Schiff. *Ann. Chimie. Paris.*, 131 (1864) 118.
- [12] C. Ostiguy, S. Tranchand, J. Lesage, Et H. Van Tra, *Développement exploratoire d'une approche pour l'évaluation des amines en milieu de travail et documentation des procédés industriels utilisant ces substances, Études et recherches / Rapport R-338, Montréal, IRSST, 2003, 44 pages.*
- [13] M. Fournier, C.Ostiguy, J. Lesage, H. Van Tra. *Méthode pour l'évaluation simultanée de différentes amines en milieu de travail, Rapport R-503, IRSST, Montréal. (2007).*
- [14] F. A. Kotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Chimie inorganique avancée (6ème E-D.). New York, Willy.(1999).*
- [15] C. OUAHES. *Chimie Organique, Edition OPU, (1988) 307.*
- [16] J. C. BÜNZLI. *Chimie de coordination, Ch. I, PI, édition Lausanne, (2004).*
- [17] J. C. BÜNZLI. *Chimie de coordination, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.*
- [18] T.D. Thangadurai, K. Natarajan. *Trans. Met. Chem.*, 27 (2002) 485–489.
- [19] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc, G. Brunow. *Tetrahedron*, 57(2001) 371-378.
- [20] Microsoft Encarta 2009. 1993-2008 Microsoft Corporation.
- [21] W.S. Lau. *Infrared characterization for microelectronics, World Scientific, (1999)*

- [22] R. G. Pearson. *J. Am. Soc.*, 85 (1963) 357.
- [23] R. G. Pearson. *J. Am. Soc.*, 43 (1968) 581.
- [24] G. Tridot, J. Nicole, M. Wozniak. *Chim. Anal.*, 3 (1970) 265.
- [25] A. Ramachandraiah, P. Nageswara Rao Et M. Ramaiah. *Ind. J. Chem.*, 28 (1989) 309-313.
- [26] Andrew L. Vances, W. N. Alcock, B. H. Busch, J. A. Heppe. *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5132-5134.
- [27] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi. *Inorg. Chim. Acta.*, 292 (1999) 121–126.
- [28] E. Franco, E. Lopez- Torres, M. Antonia Mendiola, M. T. Sevela, *Polyhedron*, 19 (2000) 441.
- [29] I.C. Santos, M. V. Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. De Castro. *Polyhedron*, 655–664 (2000) 19.
- [30] S. Samal, S. Acharya, R. K. Dey, A. R. Ra. *Talanta*, 57 (2002) 1075 – 1083.
- [31] H. Keypour, S. Salehzadeh, R. V. Parish. *Molécules*, 7 (2002) 140.
- [32] K. Kervinen, H. Korpi, M. Leskela, T. Repo. *J. mol. Catal. A: Chem.*, 203 (2003) 9.
- [33] D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. A. Khan, G. M. Bouet. *Trans. Met. Chem.*, 29 (2003) 245.
- [34] S. Issaadi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, D. Séraphin, M. A. Khan, G. M. Bouet. *Synth. and Reac. in Inorg., Met. Org. et Nano-Met. Chem.*, 35 (2005) 875-882.
- [35] A. Ghames, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet. *Polyhedron*, 25 (2006) 3201.
- [36] I. Kaabi, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet. *Trans. Met. Chem.*, 666–673 (2007) 31.
- [37] L. Sibous, E. Bentouhami, A. Maïza, G. M. Bouet, M. A. Khan. *J. Sol. Chem.*, 39 (2010) 511-521
- [38] L. Sibous, E. Bentouhami, M. A. Khan. *J. Inorg. Chem.*, 2013 (2013) 11
- [39] S. Benabid, T. Douadi, H. Debab, F. X. Sauvage. *Synth. and Reac. in Inorg., Met. Org. et Nano-Met. Chem.*, 42 (2012) 1–8
- [40] W.F. Wayne, G.H. Sonald, “Green inhibitors – development and applications for aqueous systems”, *Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX* (2004).
- [41] S. Nesic, G.T. Solvi, S. Skjerve, « Comparison of rotating cylinder and loop

- methods for testing CO₂ corrosion inhibitors* », British corrosion journal, Vol.32, Issus 4, p269 (1997).
- [42] H.Uhlig, « *corrosion et protection* ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970)
- [43] P.Olav Gartland, “*Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines*”, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [44] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [45] P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, “*electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.*” 207 thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [46] R.D.Kane, S.Srinivasan, “*experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.*” CLI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96> (1996)
- [47] E. Schaschl. *NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.*
- [48] C. Fiaud. *Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.*
- [49] M. N. Desai, M. B. Desai, C. B. Shah, S. M. Desai, *Corr. Sci.*, 26 (1986) 827.
- [50] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.*
- [51] S.S. Abd El-Rehim, M. A. M. Ibrahi, K. F. Khalid. *Mater. Chem. Phys.*, 70 (2001) 268.
- [52] S. A. Abd El-Maksoud. *Corr. Sci.*, 44 (2002) 803.
- [53] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials protection*, 4 (1965) 79.
- [54] K. Rahmouni, *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalentes sur un bronze du commerce*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. Déc. 2005
- [55] A. Fiala. *Synthèse et caractérisations de nouvelles moleculescotenant du soufre, étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition*, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [56] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. *Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).*

- [57] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [58] G. TrabANELLI, V. Carassiti. *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York (1970).
- [59] S. Bradford. *Corrosion and Protection*, VanNostrand Reinhold, New York (1992).
- [60] E. Schaschl. *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE ,Houston, P.28 (1973).
- [61] M. Bounoughaz. « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995)
- [62] D. Landolt. *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition*, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [63] J.G.N. Thomas. *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [64] E. L. Din – Știrbu. *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, thèse de doctorat, Université de Pitesti (Roumanie), Nov. 2005.
- [65] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (6) (2013) 855-866
- [66] N. Harckerman, R. M. Hurd. *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 1962, p. 166.
- [67] H.Ashassi-Sorkhabia, B Shaabanib, D.Seifzadeh. *App. Surf. Sci.*,239(2005)154–164.
- [68] A. Asan, S. Soyly, T. Kiyak, F. Yildirim, S.G. Oztas, N. Ancin, M. Kabasakaloglu. *Corr. Sci.*, 48 (2006) 3933–3944.
- [69] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan. *J. Bri. Corr.*, 5 (1970) 270.
- [70] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu. *J. Electrochem. Soc. Ind.*,32 (1983) 47
- [71] V.S. Sastri.J.R. Perumareddi, *Corr.*,50 (1994) 432.
- [72] Y. Abed, B. Hammoiti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkasemi. *Bull. Electrochem.*, 17 (2001) 105.
- [73] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. M Bouet. *Corr. Sci.*, 53 (2011) 1484–1488.
- [74] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa. *App. Surf. Sci.*, 316 (2014) 582–589.
- [75] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa. *Corr. Sci.*, 88 (2014) 234–245.

- [76] D.Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa. *Corr. Sci.*, 79 (2014) 50–58.
- [77] J.Besson Et J. Guttan. *Manipulation d'électrochimie*. Masson, 19, (1975).
- [78] F. R. Valloire et R. Gras. *Tribologie et conception mécanique*, Edition PRESSES POLYTECHNIQUES ROMANDE.
- [79] C. Herman. *Chimie organique*, Edition dunode, Paris, (1997).
- [80] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill. *Identification spectrométrique de composés organique*, Editeur Wiley & Sons 1991.
- [81] Y. P. Cai, C.Y. Su, A. Wuxu, B. S. Kang, Y. X. Tong, H.Q. Liu Et S. Jie. *Polyhedron*, 20 (2001) 657-662.
- [82] M. Guernet, M. Hamon Et G.Mahuzuer. *Méthode spectrales et analyse organique ; Chimie Analytique*.
- [83] Gabielli. *technique de l'ingénieur* P2210p1-18(4-1994).
- [84] Grundberg. *technique de l'ingénieur* M8 (1908-2290-9)1989.
- [85] G. Binnig, Quate Cf, C. Gerber. *microscope à force atomique*, Physical Review Letters, 1986, vol. 56, 930-933.
- [86] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer Verlag, (1992)
- [87] F. Averseng, P. G-Lacroix, I. Malfant, N. Perisse, Et C. Lepetit. *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 3797-3804.
- [88] P. E. Aranha, J. M. Souza, S. Romera, L. A. Ramos, M. P. Dos Santos, E.R. Dockal, E. T.G. Cavaleiro. *ThermochimicaActa.*, 453 (2007) 9–13.
- [89] A. Abdirisak, A. Gennaro, K. Vianello. *Electro. Chem. Acta.*, 42 (1997) 13.
- [90] P.J, Mc. Carthy, R.J. Hovey, K. Veno, A. E. Martll. *J. A. M. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5820.
- [91] F. Karipcin, H. I. Ucan Et I. Karatas. *Trans. Met. Chem.*, 19 (2002) 813-817.
- [92] M. El-Behery, H. El-Twigry. *Spect. Chim. Acta. Part A.*, 66 (2007) 28–36.
- [93] J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. M. Garcia-Deibe, O. R. Nascimento, A. J. Costa-Filho. *Inorg. Chim. Acta.*, 318 (2001) 135.
- [94] Y. Wang, Z. Yin Yang. *J. lumin.*, 128 (2008) 373.
- [95] B. Murukan Et K. Mohanan. *Trans. Met. Chem.*, 31 (2006) 441–446.
- [96] A. Pui, C. Policar, J. P. Mahy. *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2139–2144.
- [97] F. Karipcin, H.I. Ucan, I. Karatas. *Trans. Met. Chem.*, 19 (2002) 813-817.

- [98] M. El-Behery, H. El-Twigry. *Spect. Chim. Acta Part A.*, 66 (2007) 28–36.
- [99] A. Ramachandraiah, P. N. Rao Et M. Ramaiah. *Ind. J. Chem. Acta.*, 28 (1989) 309.
- [100] K.H. Chang, C.C. Huang, Yi.H. Liu, Y.H. Hu, P.T. Chou And Y. Chih. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1731 (2004).
- [101] R.M. Silverstein, G.C. Bassler And T.C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th edit., John Wiley and Sons, New-York, p. 196 (1981).
- [102] G. Maki. *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 651.
- [103] Y. Sharma, H. N. Pandey, P. Mathur. *Polyhedron*, 13 (1994) 3111.
- [104] Aysegul Yazici Et Filiz Akgun. *Trans. Met. Chem.*, 31 (2006) 152–156.
- [105] Suban K. Sahoo, Minati Baral, B.K. Kanungo. *Polyhedron*, 25 (2006) 722–736.
- [106] Suban K. Sahoo, S.E. Muthu, Minati Baral, B.K. Kanungo. *Spect. Chim. Acta Part A* 63., (2006) 574–586.
- [107] P. Gili, M.G. M. Reyes, P.M. Zarza, I. L. F. Machado, M.F.C. G. D. Silvam, A. N. D. Lemos, A.J.L. Pombeiro. *Inorg. Chim. Acta.*, 244 (1996) 25.
- [108] S. S. Djebbar, O. Benali - Baitich, J.P. Deloume. *Polyhedron*, 16 (1997) 2181.
- [109] A.A. Isse, A. Gennaro, E.Vianello. *Elect. Chim. Acta.*, 2065 (1997) 42.
- [110] J. M. Fernandez-G, F. A. Lopez-Duran, S. H.Ortega, V. G.-Vidales, N. M. Ruvalcaba, M. A. Martinez. *J. of Mole. Struct.*, 612 (2002) 69-79.
- [111] E. Pereira, L. Gomes Et B. Decastro. *Inorg. Chim. Acta.*, 271 (1998) 83-92.
- [112] H. Keypour, S. Salehzadeh, R. V. Parish. *Mol. Struct.*, 7 (2002) 140.
- [113] B. Sarkar, G. Bocelli, A. Cantoni, A. Ghosh. *Polyhedron* , 27 (2008) 693–700.
- [114] H.Dhillon, K.Sharma, R.Gehlot, S.Kumbhat. *Elect. Chem. Com.*,113(2009)878–880.
- [115] N. E. Borisova, M.D. Reshetova, T. V. Magdesieva, V.N. Khrustalev, G. G. Aleksandrov, M. Kuznetsov, R. S. Skazov, A. V. Dolganov, V. N. Ikorskiy, V.M. Novotortsev, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, Y. A. Ustynyuk. *Inorg. Chim Acta.*, 361 (2008) 2032–2044.
- [116] K. J. Schenk, S. Meghdadi, M. Amirasr, M. H. Habibi, A. Amiri, M. Salehi, A. Kashi. *Polyhedron*, 26 (2007) 5448–5457.
- [117] A. Kilic, E. Tas, B. Deveci, I. Yilmaz. *Polyhedron*, 26 (2007) 4009–4018.
- [118] E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, R. B. Romashkina, A.A. Moiseeva, N.V. Zyk. *Polyhedron*, 26 (2007) 797.
- [119] K. H. Reddy, M. R. Reddy, K. M. Raju. *Polyhedron*, 15 (1997) 2673.
- [120] A. Bottcher, T Takeuchi, I. K. Hardcastle, T. J. Meade, H. B. Gray, D.Cwikel, M.

- Kapon Et Z. Dori. *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 2498.
- [121] M. Kandaz, M. N. U. Yarasir, A. Koca, O. Bekaroglu. *Polyhedron*, 21 (2002) 255.
- [122] F. Azevedo, C. Freire, B. D.Castro. *Polyhedron*, 00 (2002) 1.
- [123] S. Fletcha, *Electrochim.Acta*, 28 (1983) 917.
- [124] G. Gunawardena, G. Hills et I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem*, 138 (1982) 225
- [125] E.I.Iwuoha, A.R.Williams-Dottin, L.A.Hall. *Elec.Chim.Acta* 46 (2001) 3509-3516
- [126] B. Shafaatian , Z. Ozbakzaei , B. Notash , S. A. Rezvani. *Spect.Chimi Acta Part A: Mol and Biomolecular Spectroscopy* 140 (2015) 248–255
- [127] A. Pui, C. Policar, J. P. Mahy.*Inorg. Chim. Acta.*, 360 (2007) 2139–2144
- [128] A. Bottcher, T.Takeuchi, K.I. Hardscatle, T. J. Meade, H.B. Gray, D. Cwikel, M. Kapon, Z. Dori. *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 2498-2504.
- [129] J. Simonet, “*organic electrochemistry*”, Ed by M.M. Baizer et H. Lund, Marcel Dekker, New York, 1980
- [130] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat et J. M. Savéant. *J. Electroanal.Chem.*, 87 (1978) 39.
- [131] J. Simonet, “*organic electrochemistry*”, Ed by M.M. Baizer et H. Lund, Marcel Dekker, New York, 1991
- [132] K. K. Raja, D. Easwaramoorthy, S.K. Rani, J.Rjesh, Y.Jorapur, S.Thambidurai, P. R.Athappan, G.Rajagopal. *Mol. Cata. Chem.*, 303 (2009) 52-59.
- [133] A. Pui. J.P. Mahy. *Polyhedron*, 26 (2007) 3143–3152.
- [134] V. T. Kasumov. *Spect. Chim. Acta.*, 157 (2001) 451-460.
- [135] S. Parimala, K. N. Gita, M. Kandaswamy. PII : S0277-5387 (98) 00131-4.
- [136] S. S. Djebbar, O. B. Baitich, J.P. Deloume, *J. Mole. Struct.*, 569 (2001) 121-128.
- [137] R. M. Issa, A. M. Khedr, H.F. Rizk. *Spect. Chim. Acta Part A*, 62 (2005) 621–629.
- [138] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti Et M. Troquet. *Matériaux et Techniques, corrosion*, 36 (1988).
- [139] E.W. Flick; *Corrosion Inhibitors, Park Ridge, New Jersey*, 68 (1987).
- [140] H.El Attari, L.El Kadi, M.Lebrini, M.Traisnel, M.Lagrennee. *Corr. Sci.*,51 (2009)1628.
- [141] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrennee. *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 3696.
- [142] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. V. K. Iyer. *J. Elec. Chem. Soc.*, 142 (1995) 1478.

- [143] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, O. Benali, F. Fadel, H. Zarrok, B. Hammouti. *Inter. J. Indus.Chem.*, 3 (2012) 25.
- [144] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov. *Corr. Sci.*, 45 (2003) 33.
- [145] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand. *Elec. Chim. Acta*, 51 (2005) 1076.
- [146] G. K. Gomma. *Mat. Chem . Phys.*, 52 (1998) 200.
- [147] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu. *Corr. Sci.*, 51 (2009) 620–634.
- [148] A. K. Singh, M.A. Quraish. *Corr. Sci.*, 52 (2010) 152–160.
- [149] M. Srimathi, R. Rajalakshmi, S. Subhashini. *Arab. J. Chem.*, xxx (2010) xxx–xxx
- [150] T. Szauer, A. Brand. *Elect. Chim. Acta.*, 26 (1981) 245.
- [151] A. E. Stoyanova, E. L. Sokotova, S. N. Raicheva. *Corr. Sci.*, 39 (1997)1595.
- [152] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic. *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. I, p. 257
- [153] B. Zerga, A. Attayibat, M., Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, S. Radi, Z. Rais. *J. Appl. Elect. Chem.*, xxx (2010) xxx–xxx.
- [154] U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I.I. Udousoro, A.P. Udoh. *J. Mater. Sci.*, 45 (2010) 5558–5566.
- [155] E. A. Noor. *J. Appl. Elect. Chem.*, 39 (2009) 1465–1475.
- [156] E. A. Noor, A.H. Al-Moubaraki. *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 145–154.
- [157] T. P. Zhao, G.N. Mu. *Corr. Sci.*, 41 (1999) 1937–1944.
- [158] G.N. Mu, X.M. Li, F. Li. *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 59–68.
- [159] L. B. Tang, G. N. Mu, G.H. Liu, *Corros. Sci* 45 (2003) 2251–2262.
- [160] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti. *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 260–267.
- [161] I. Dehri, M. Ozcan. *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 316 – 323.
- [162] Z. S. Smialowska. *Corr. Sci.*, 18 (1978) 97–101
- [163] H. Fan, *Synthesis and application of new type inhibitors*, Chemical Industry Press, Beijing (2002). p. 166.
- [164] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou. *Corr. Sci.*, 50 (2008) 3261–3266.
- [165] C. B. P. Kumar, K.N. Mohana, *J. Tai. Inst. Chem. Engi.*, 45 (2014) 1031–1042
- [166] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M.M. Lagrenee, *Corr. Sci.*, 44 (2002) 2271–2289.

- [167] H. A. Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh. *Appl. Surf. Sci.*, 239 (2005) 154–164.
- [168] S.A. Umoren , U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh. *Arab. J. Chem.*, Xxx (2011) xxx–xxx
- [169] E. A. Flores, O. Olivares, N. V. Likhanova , M. A. D. Aguilar ,N. Nava, D. G. Lucero, M. Corrales. *Corr. Sci.*, 53 (2011) 3899–3913.
- [170] S. Martinez, I. Stern. *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 83–89.
- [171] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella. *J. Elect. Chem. Soc.*, 146 (1999) 1751–1756.
- [172] M. K. Gomma, M. H. Wahdan. *Mater. Chem. Phys.*, 39 (1995) 209–213.
- [173] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache. *Desalination*, 237 (2009) 175–189.
- [174] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici, M. Erbil. *Elect. Chim. Acta.*, 53 (2008) 5941–5952.
- [175] R. Solmaz, *Corr. Sci.*, 52 (2010) 3321–3330.
- [176] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang. *Corr. Sci.*, 52 (2010) 1777–1786.
- [177] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao. *Corr. Sci.*, 53 (2011) 353–361.
- [178] A.O. Yuce, G. Kardas. *Corr. Sci.*, 58 (2012) 86–94
- [179] F.B. Growcock. *Corr.*, 45 (12) (1989) 1003–1007.
- [180] F.B. Growcock, W.W. Freinier. *Corr.*, 45 (12) (1989) 1007–1015.
- [181] P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al-Madfai. *Corr.*, 45 (12) (1989) 978–980.
- [182] J.M. Costa, J.M. Lluch. *Corr. Sci.*, 24 (1984) 929–933.
- [183] Z.L. Tang, S.Z. Song. *J. Chin. Soc. Corr. Prot.*, 15 (3) (1995) 229–236.
- [184] M.D. Luo, L.A. Yao, Q.Y. Wu. *J. Chin. Soc. Corr. Prot.*, 16 (3) (1996) 195–199.
- [185] G. Gece. *Corr. Sci.*, 50 (2008) 2981–2992.
- [186] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K.

- Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [187] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami. *Corr. Sci.*, 68 (2013) 223–230.
- [188] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785– 789.
- [189] O. Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y. Harek. *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 7064–7073.
- [190] N.O. Eddy, B.I. Ita. *J. Mol. Model.*, 17 (2011) 359–376.
- [191] L. F. Mar, O. O. Xometl, M. A. D. Aguilar, E. A. Flores, P. A. Lozada, F. J. Cruz. *Corr. Sci.*, 61 (2012) 171–184.
- [192] B. D. Mert, M. E. Mert, G. Kardas, B. Yazici. *Corr. Sci.*, 53 (2011) 4265–4272.
- [193] B. D. Mert, M. E. Mert, G. Kardas, B. Yazici. *Corr. Sci.*, 53 (2011) 4265–4272
- [194] K. F. Khaled, K. Babic-Samaradzija, N. Hackerman. *Elect. Chim. Acta.*, 50 (2005)2515.
- [195] K. F. Khaled, K. Babic-Samaradzija, N. Hackerman. *Appl. Surf. Sci.*, 240 (2005)327.
- [196] H.F. Finley, N. Hackerman. *J. Elect. Chem. Soc.*, 107 (1960) 259.
- [197] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir. *J. Mol. Struct. (Theochem).*,578 (2002) 79.

Annexe

Annexe pour les figures

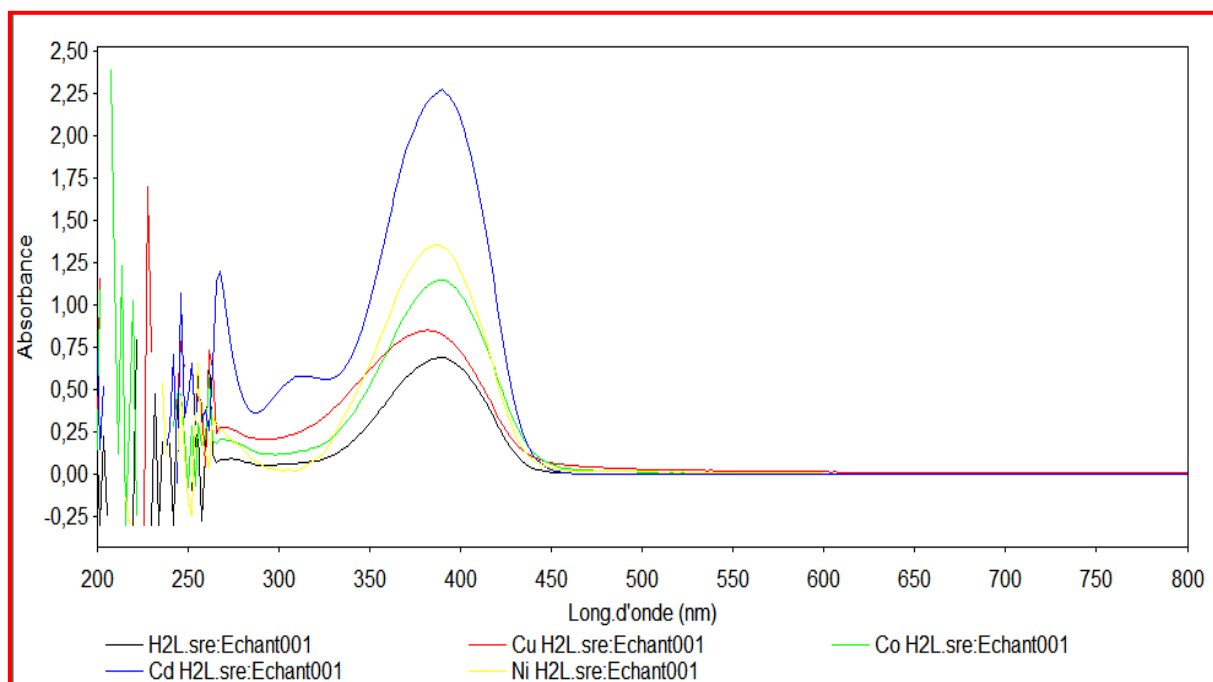


Figure 1: Spectre UV-visible du ligand H_2L et de ses complexes métalliques.

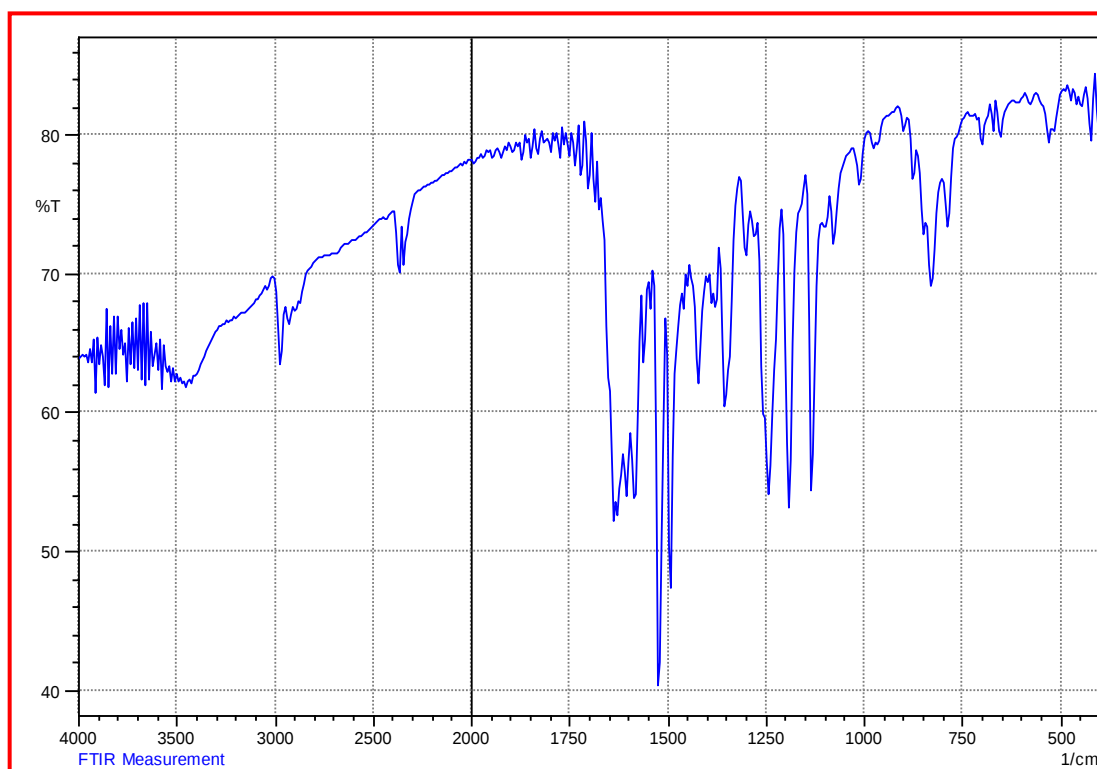


Figure 2: Spectre d'absorption infrarouge du ligand H_2L .

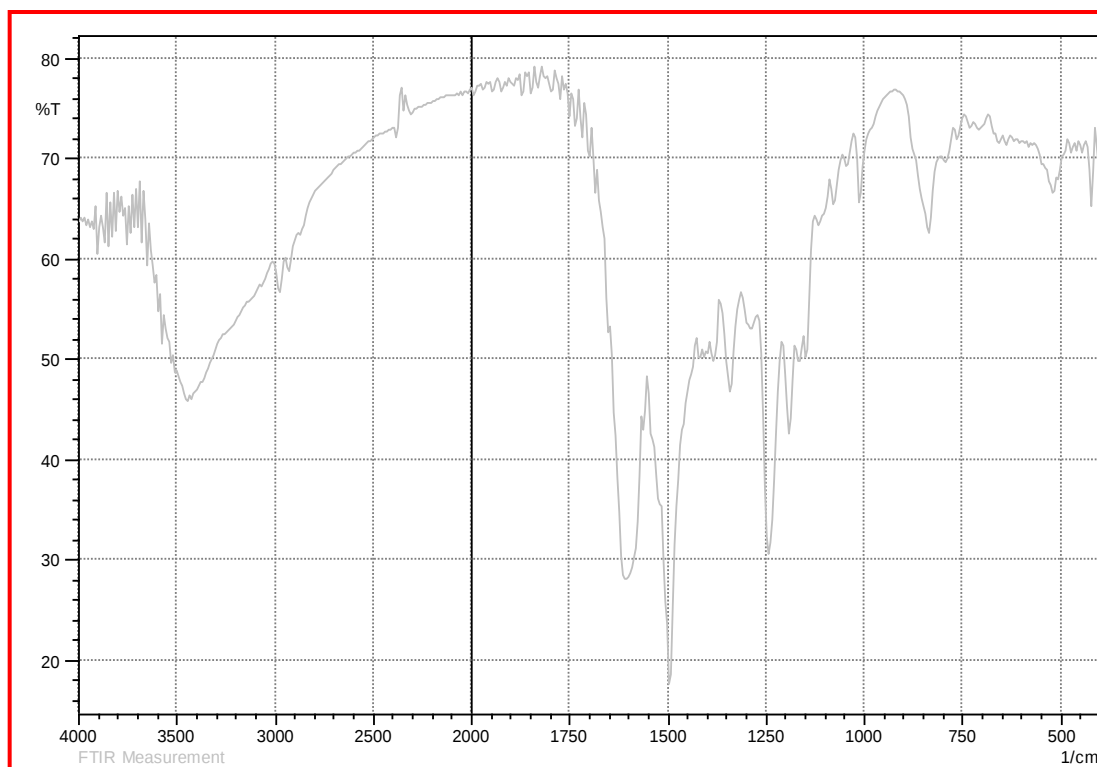


Figure 3: Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$.

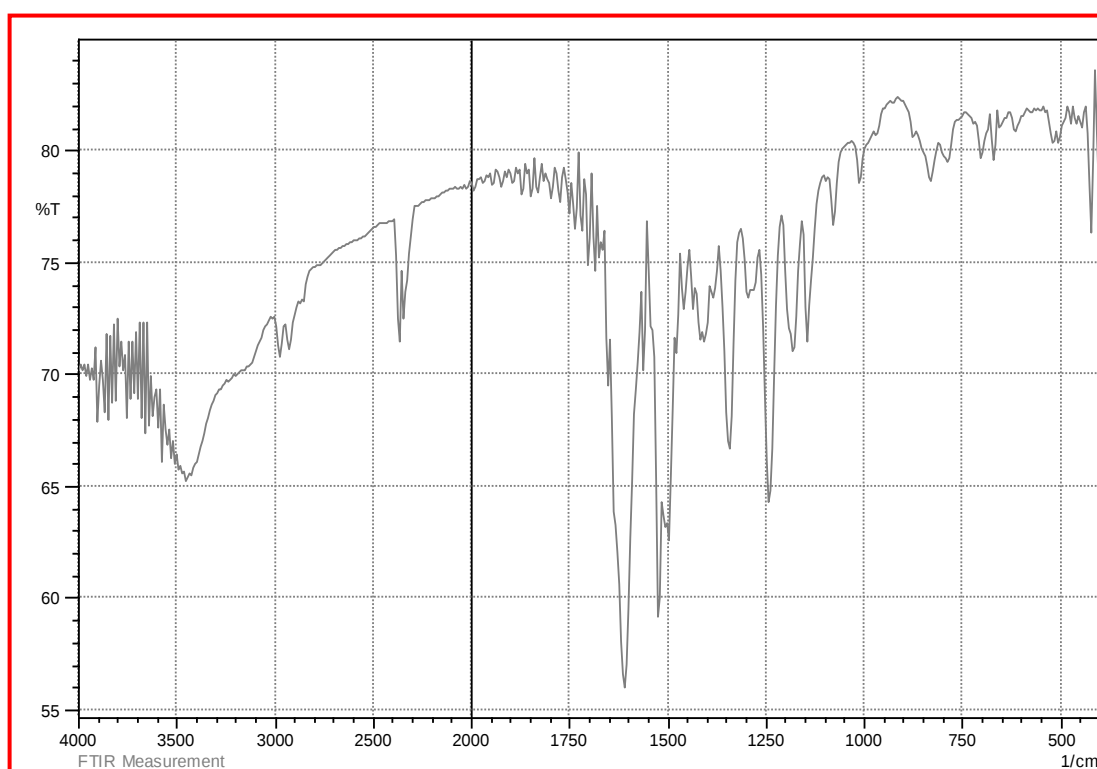


Figure 4: Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$.

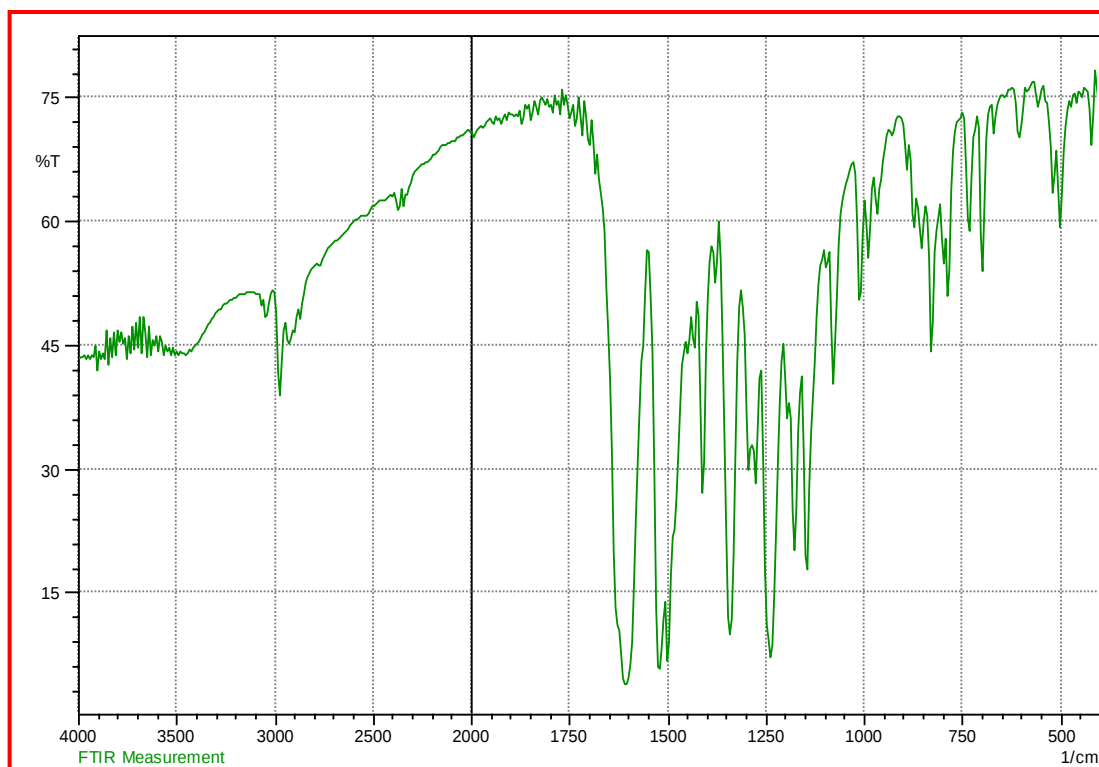


Figure 5: Spectre d'absorption infrarouge de $(\text{CdCl}_2)_2(\text{H}_2\text{L})\cdot\text{CdCl}_2$.

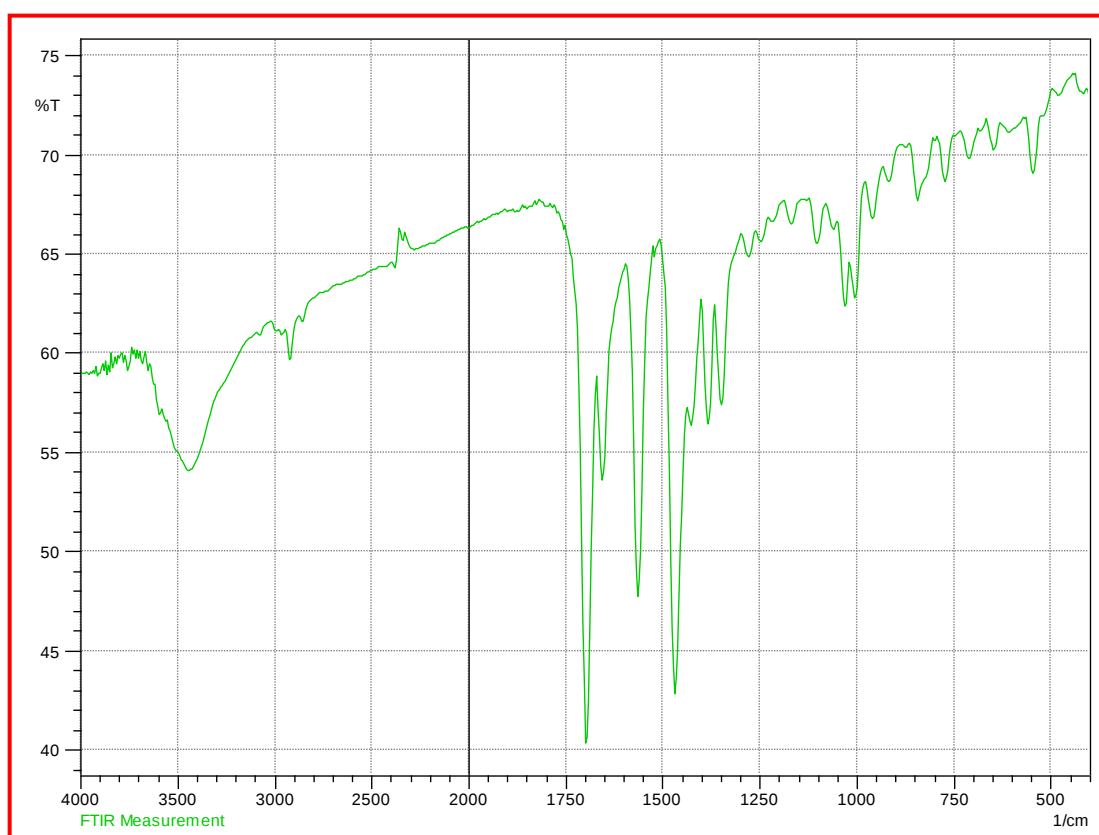


Figure 6: Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})$.

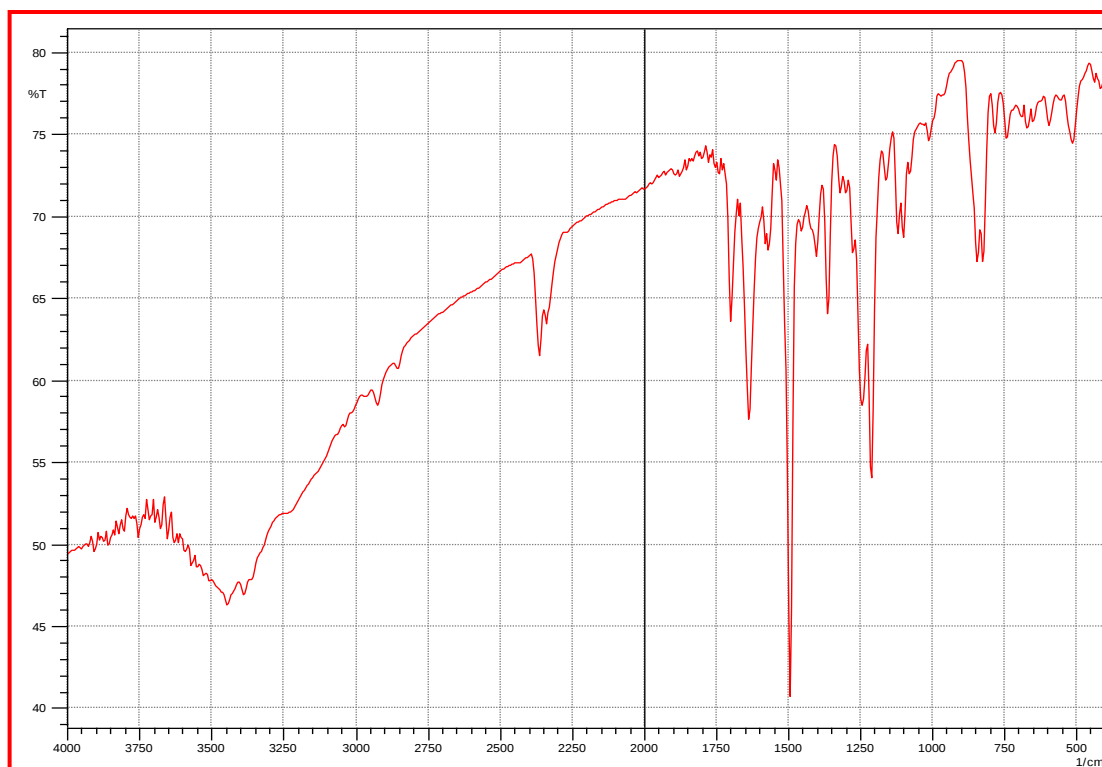


Figure 7: Spectre d'absorption infrarouge du ligand L2.

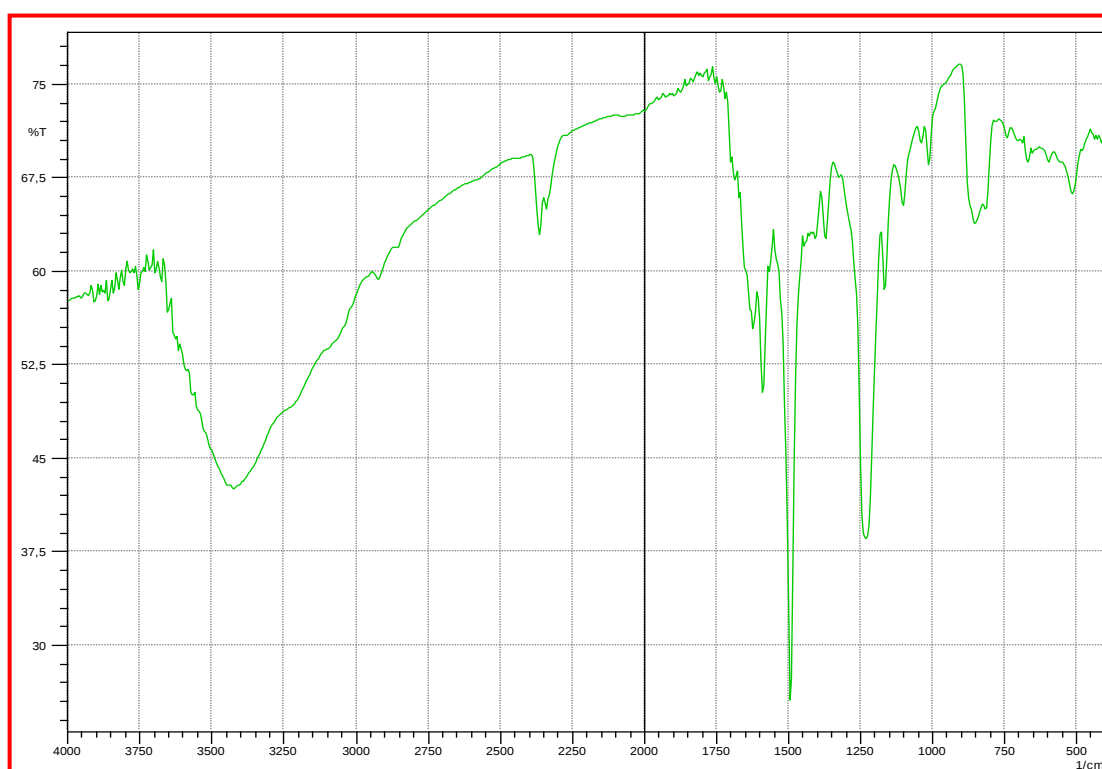


Figure 8: Spectre d'absorption infrarouge de [Cu₂(H₂O.Cl)₂]L2].

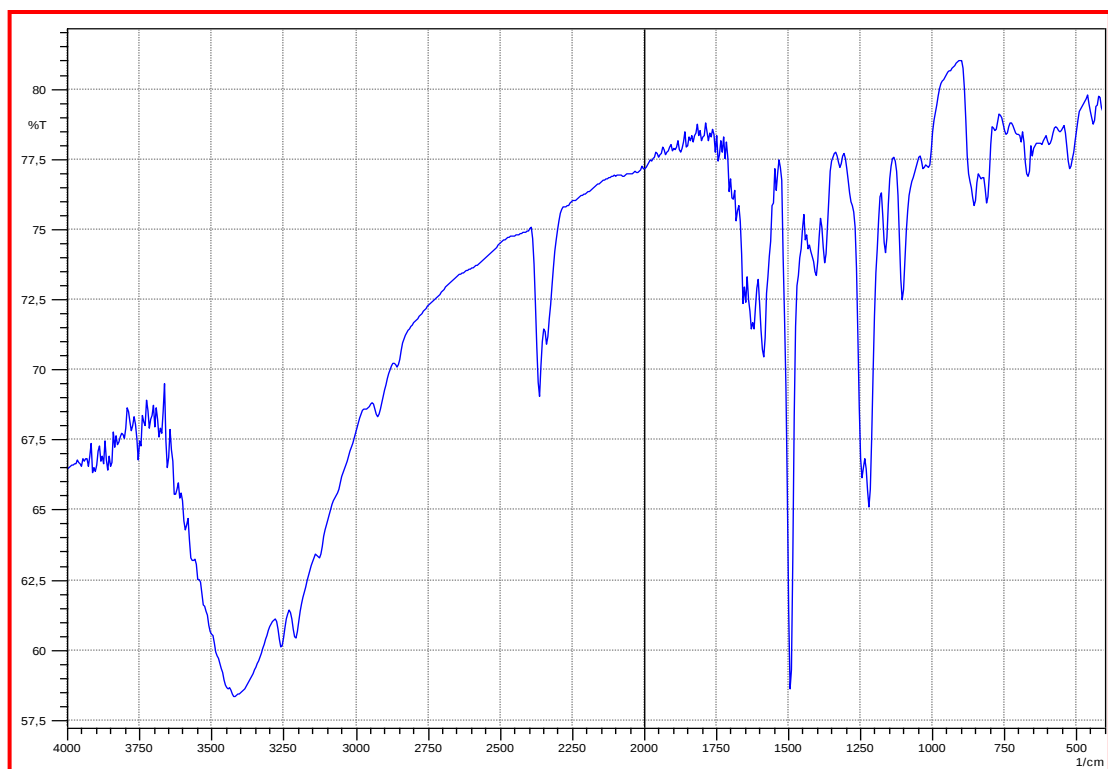


Figure 9: Spectre d'absorption infrarouge de CoL₂.

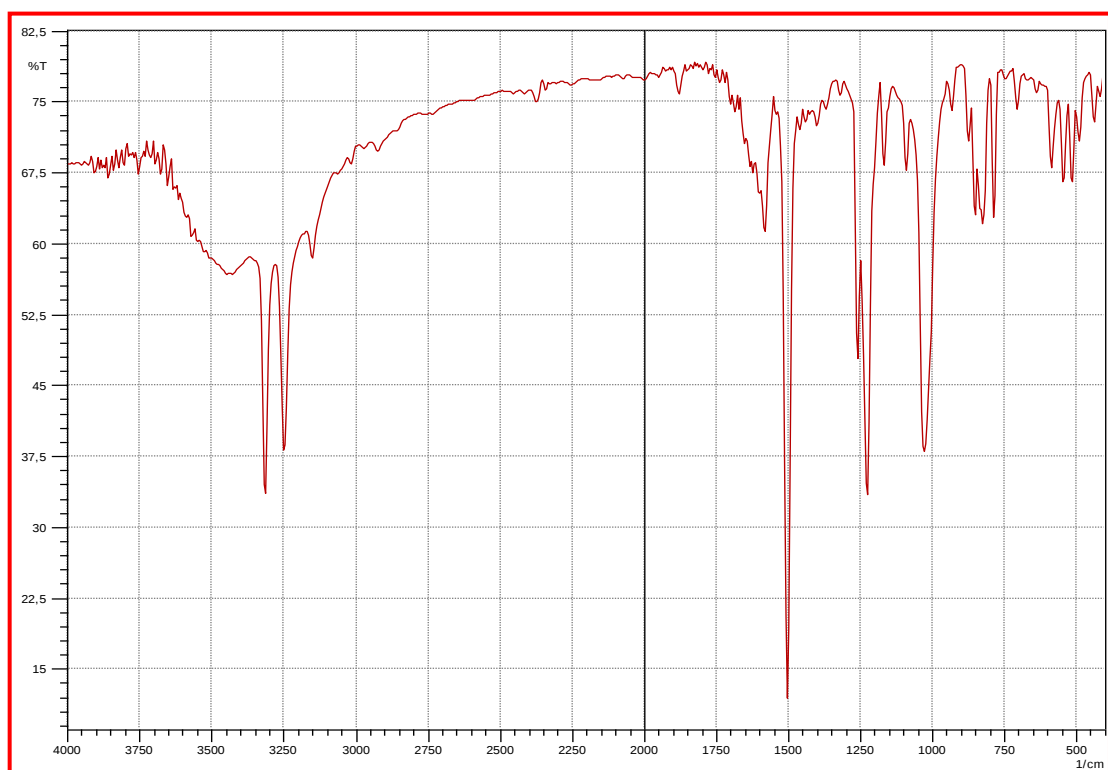


Figure 10: Spectre d'absorption infrarouge de (CdCl₂)₂L₂ · CdCl₂.

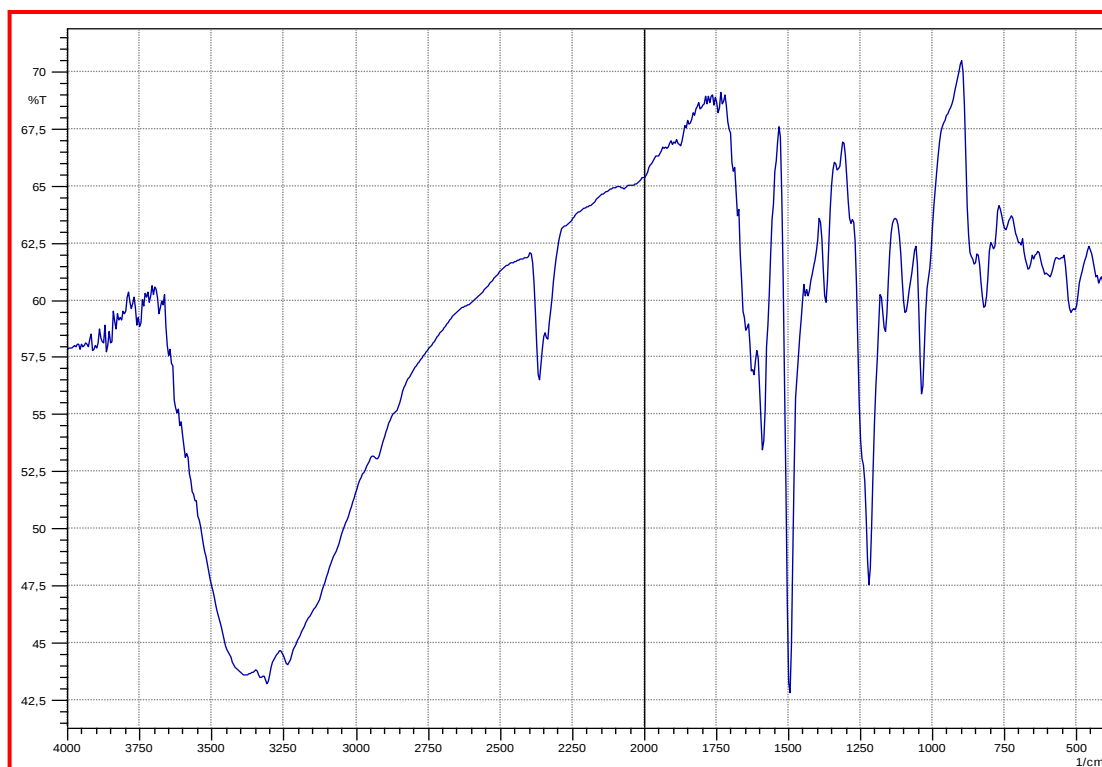


Figure 11: Spectre d'absorption infrarouge de $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{L}_2 \cdot \text{NiCl}_2$.

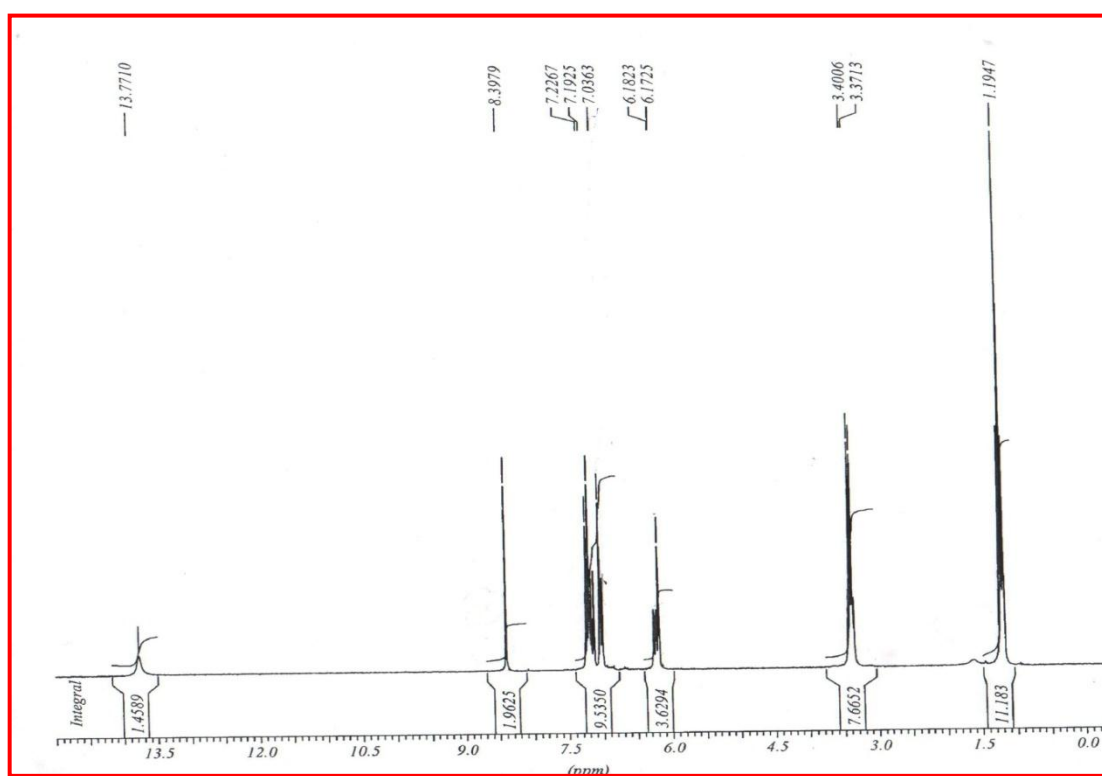


Figure 12: Spectre d' ^1H -RMN du ligand H_2L .

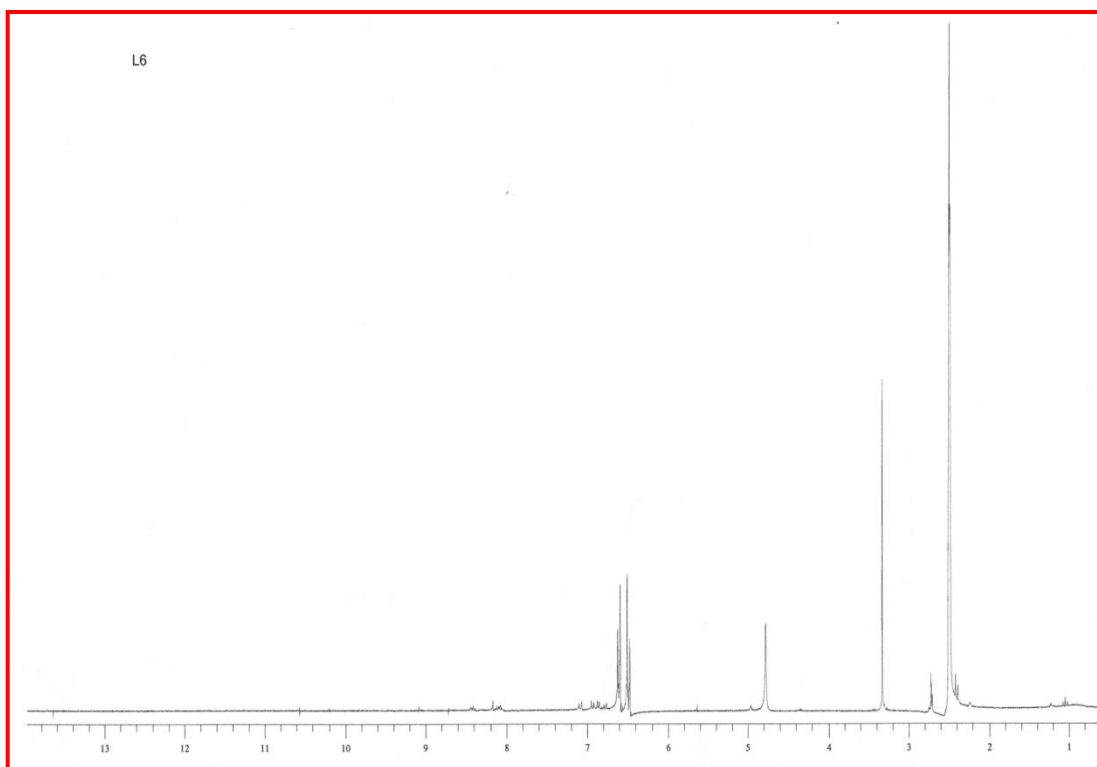


Figure 13: Spectre d' ^1H -RMN du ligand L2.

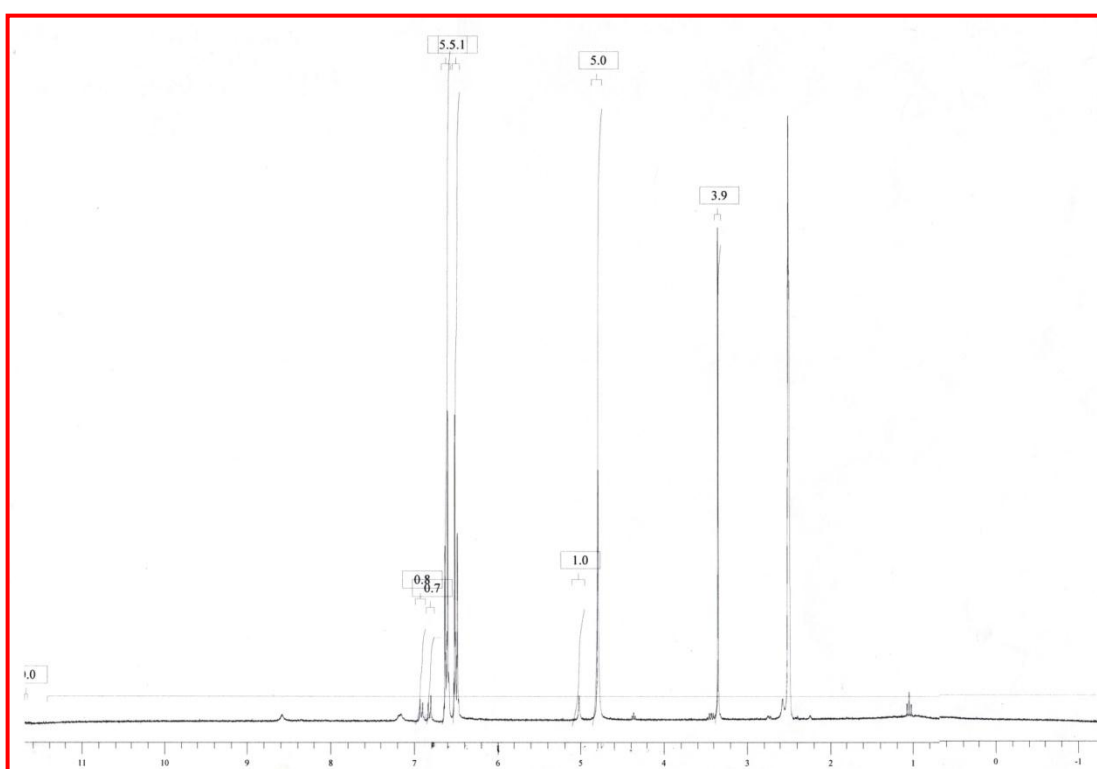


Figure 14: Spectre d' ^1H -RMN de $(\text{CdCl}_2)_2\text{L2}$. CdCl_2 .

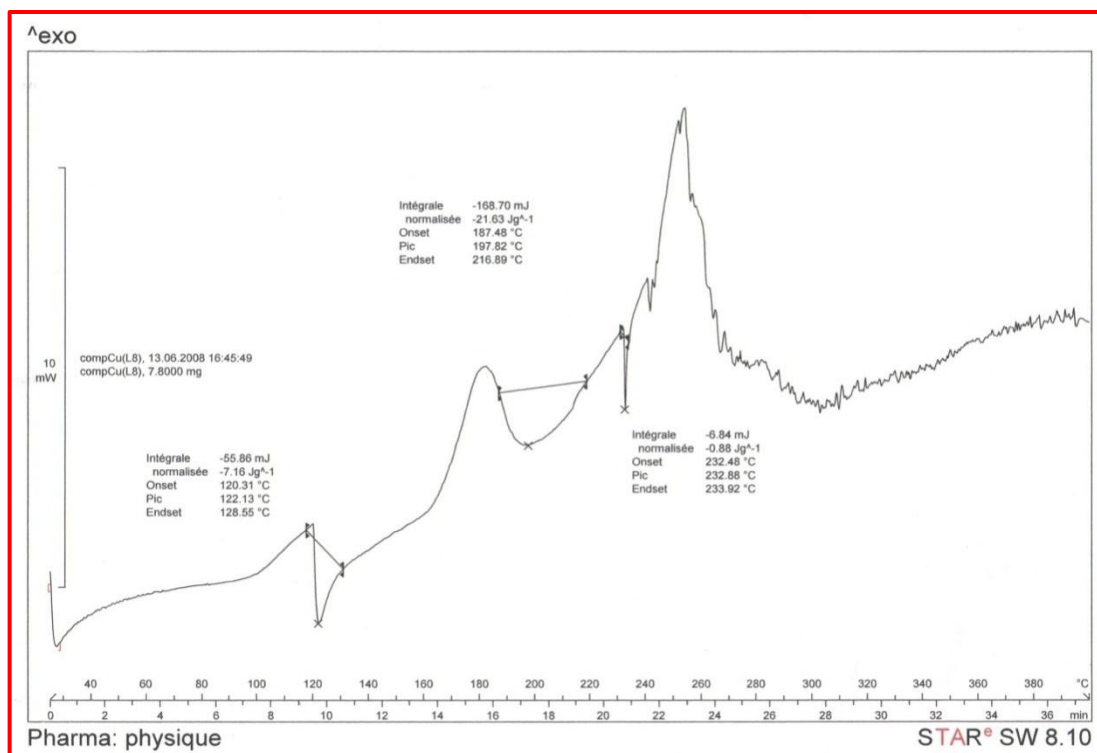


Figure 15: Spectre DSC de $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{Cl}.\text{H}_2\text{O})$.

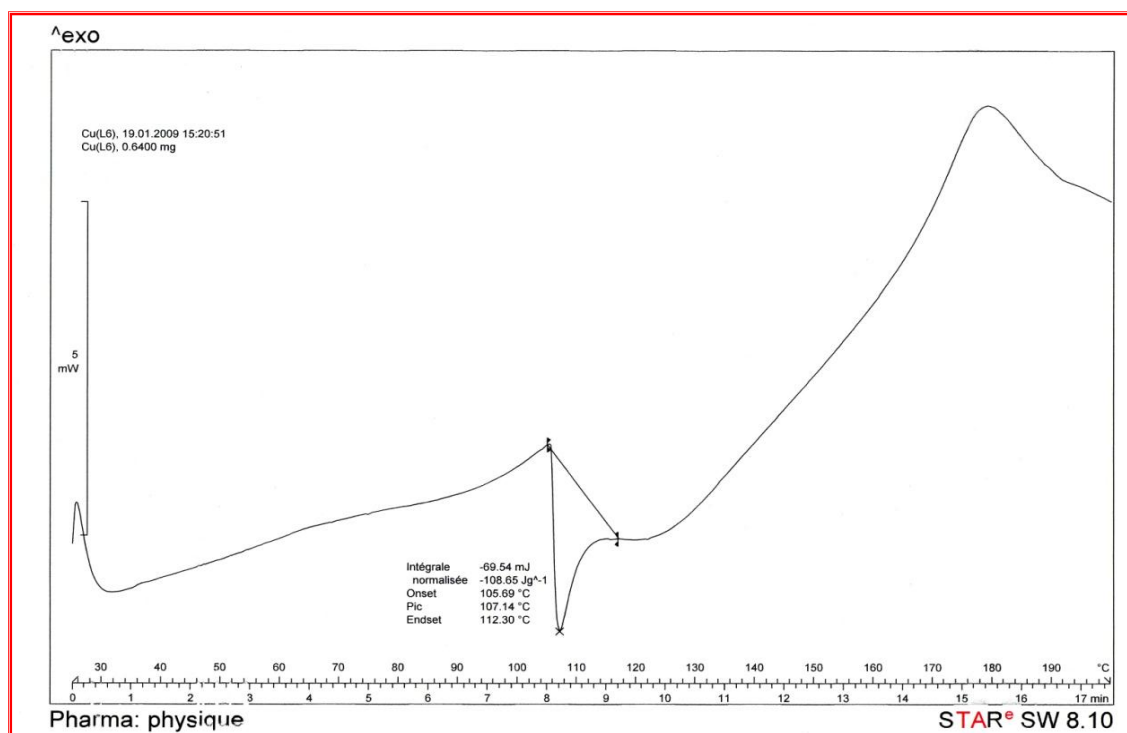


Figure 16: Spectre DSC de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O}.\text{Cl})_2]\text{L}_2$.

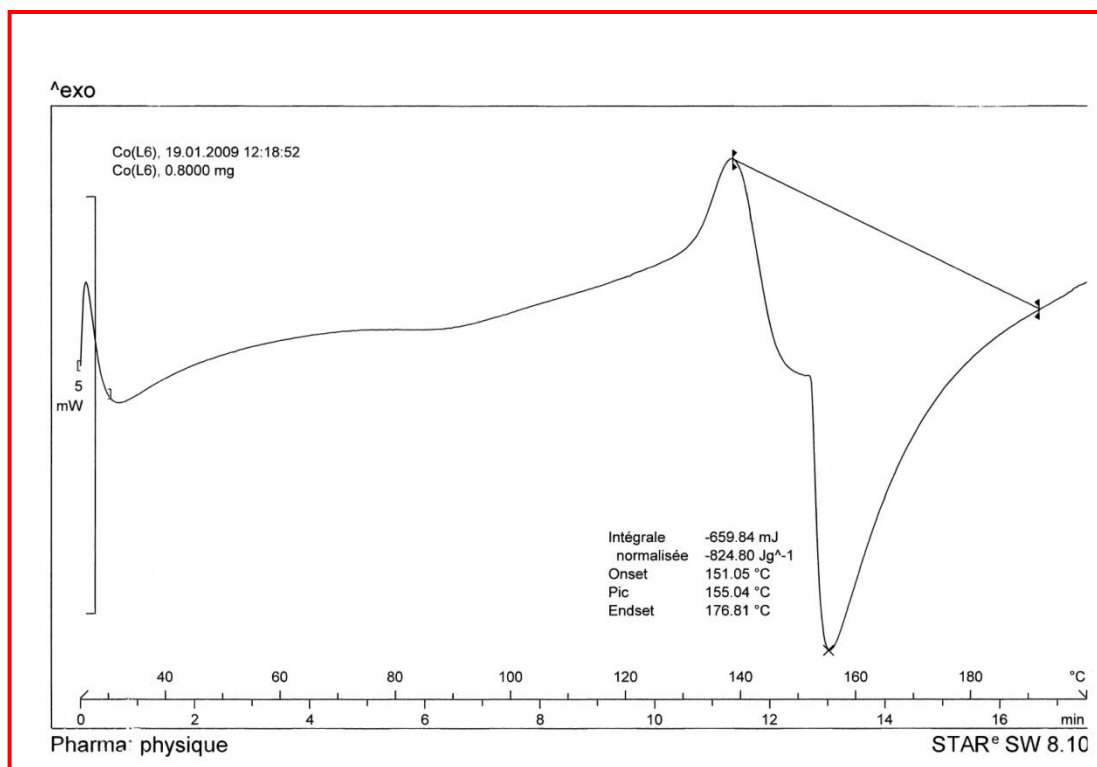


Figure 17: Spectre DSC de CoL2.

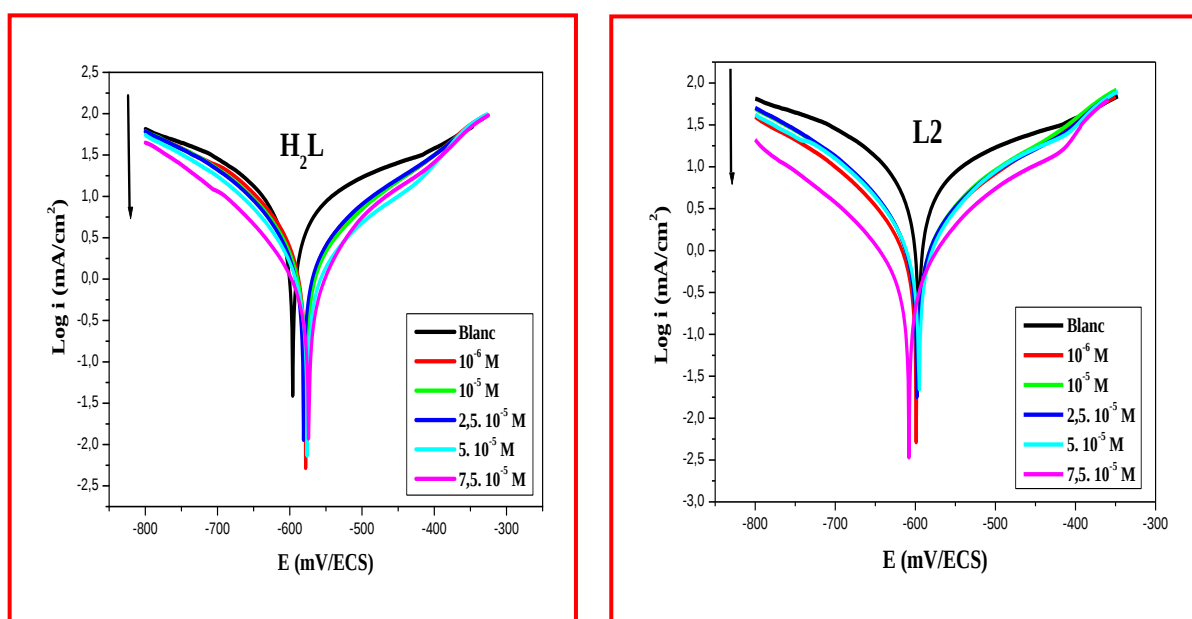


Figure 18: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H_2L et L2 à 35°C.

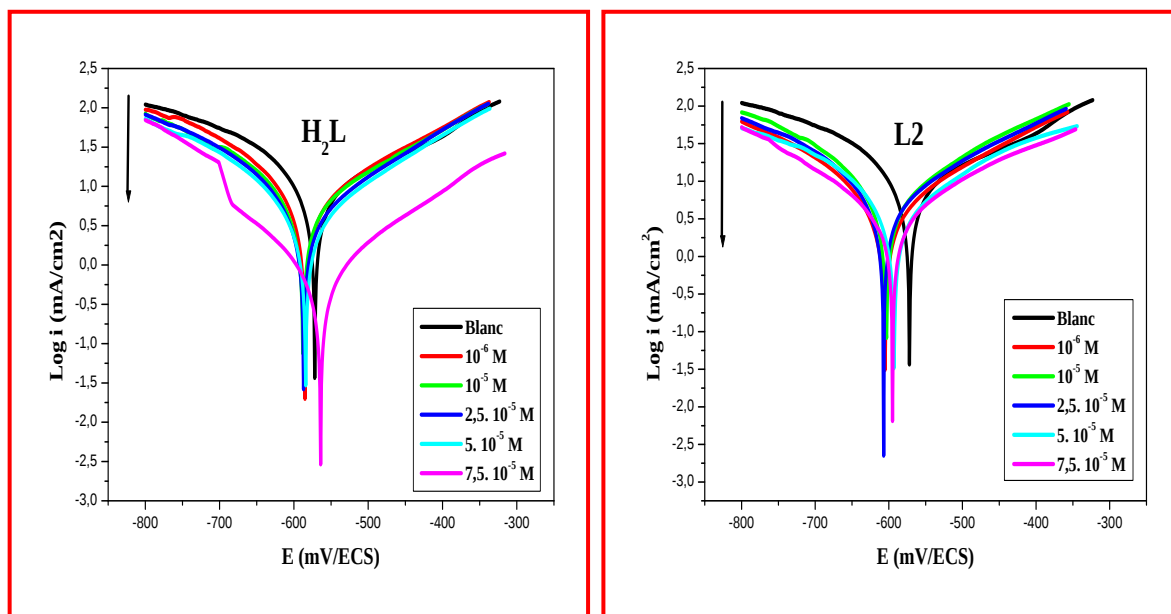


Figure 19: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H_2L et L2 à 45°C.

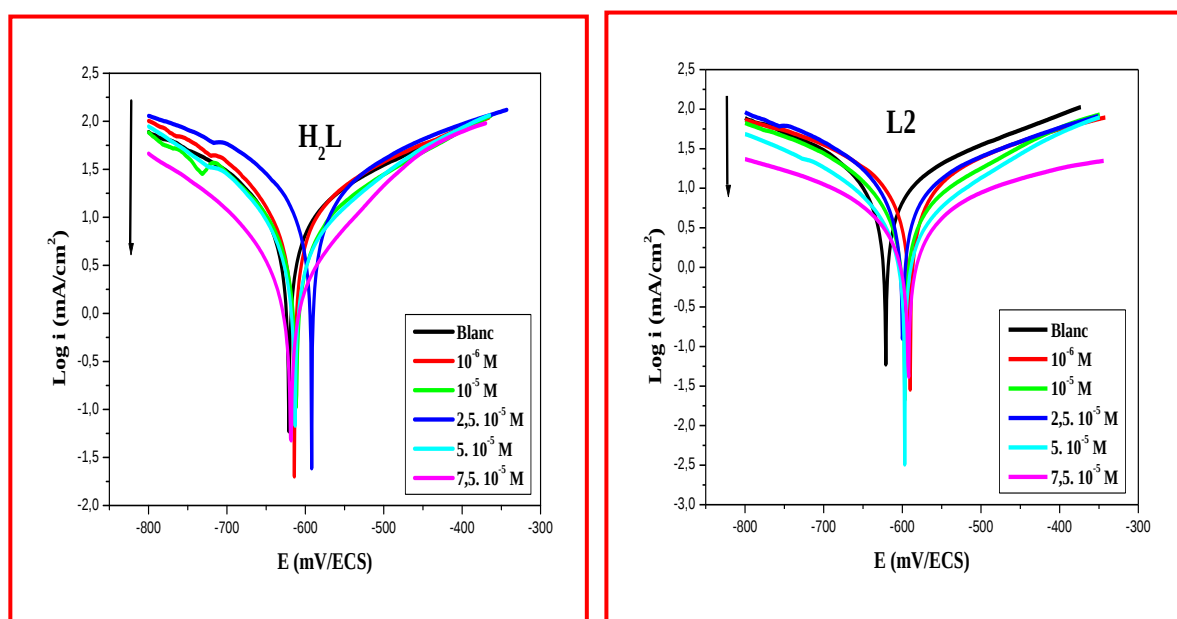


Figure 20: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de H_2L et L2 à 55°C.

Annexe pour les tableaux

Tableau 1: Distances interatomiques et angles dans le ligand H_2L .

N3A—C6	1,373 (2)	C19—H19	0,95
N3A—C2A	1,479 (3)	C20—O21	1,3837 (18)
C1A—C2A	1,524 (3)	O21—C50	1,3935 (18)
C1A—H1A1	0,98	C31—C32	1,517 (2)
C1A—H1A2	0,98	C31—H31A	0,98
C1A—H1A3	0,98	C31—H31B	0,98
C2A—H2A1	0,99	C31—H31C	0,98
C2A—H2A2	0,99	C32—N33	1,462 (2)
C1B—C2B	1,522 (12)	C32—H32A	0,99
C1B—H1B1	0,98	C32—H32B	0,99
C1B—H1B2	0,98	N33—C36	1,3751 (19)
C1B—H1B3	0,98	N33—C34	1,463 (2)
C2B—H2B1	0,99	C34—C35	1,516 (3)
C2B—H2B2	0,99	C34—H34A	0,99
C4C—C5C	1,515 (3)	C34—H34B	0,99
C4C—H4C1	0,99	C35—H35A	0,98
C4C—H4C2	0,99	C35—H35B	0,98
C5C—H5C1	0,98	C35—H35C	0,98
C5C—H5C2	0,98	C36—C37	1,412 (2)
C5C—H5C3	0,98	C36—C38	1,421 (2)
C6—C7	1,409 (2)	C37—C41	1,382 (2)
C6—C8	1,419 (2)	C37—H37	0,95
C7—C11	1,385 (2)	C38—C39	1,369 (2)
C7—H7	0,95	C38—H38	0,95
C8—C9	1,374 (2)	C39—C40	1,405 (2)
C8—H8	0,95	C39—H39	0,95

C9—C10	1.402 (2)	C40—C41	1,415 (2)
C9—H9	0,95	C40—C42	1,437 (2)
C10—C11	1,416 (2)	C41—O42	1,3579 (19)
C10—C12	1,441 (2)	O42—H42	0,84
C11—O12	1,3537 (19)	C42—N44	1,295 (2)
O12—H12	0,84	C42—H43	0,95
C12—N14	1,291 (2)	N44—C45	1,4189 (19)
C12—H13	0,95	C45—C46	1,392 (2)
N14—C15	1,414 (2)	C45—C48	1,395 (2)
C15—C18	1,390 (2)	C46—C47	1,387 (2)
C15—C16	1,390 (2)	C46—H46	0,95
C16—C17	1,385 (2)	C47—C50	1,389 (2)
C16—H16	0,95	C47—H47	0,95
C17—C20	1,393 (2)	C48—C49	1,389 (2)
C17—H17	0,95	C48—H48	0,95
C18—C19	1,384 (2)	C49—C50	1,384 (2)
C18—H18	0,95	C49—H49	0,95
C19—C20	1,384 (2)		
C6—N3A—C2A	122,05 (15)	H31A—C31—H31C	109,5
N3A—C2A—C1A	110,86 (18)	H31B—C31—H31C	109,5
N3A—C2A—H2A1	109,5	N33—C32—C31	115,08 (14)
C1A—C2A—H2A1	109,5	N33—C32—H32A	108,5
N3A—C2A—H2A2	109,5	C31—C32—H32A	108,5
C1A—C2A—H2A2	109,5	N33—C32—H32B	108,5
H2A1—C2A—H2A2	108,1	C31—C32—H32B	108,5
C2B—C1B—H1B1	109,5	H32A—C32—H32B	107,5
C2B—C1B—H1B2	109,5	C36—N33—C32	121,34 (13)
H1B1—C1B—H1B2	109,5	C36—N33—C34	121,14 (14)

C2B—C1B—H1B3	109,5	C32—N33—C34	116,57 (13)
H1B1—C1B—H1B3	109,5	N33—C34—C35	113,87 (15)
H1B2—C1B—H1B3	109,5	N33—C34—H34A	108,8
C1B—C2B—H2B1	111,8	C35—C34—H34A	108,8
C1B—C2B—H2B2	111,8	N33—C34—H34B	108,8
H2B1—C2B—H2B2	109,5	C35—C34—H34B	108,8
C5C—C4C—H4C1	109,1	H34A—C34—H34B	107,7
C5C—C4C—H4C2	109,1	C34—C35—H35A	109,5
H4C1—C4C—H4C2	107,8	C34—C35—H35B	109,5
N3A—C6—C7	121,17 (15)	H35A—C35—H35B	109,5
N3A—C6—C8	120,87 (15)	C34—C35—H35C	109,5
C7—C6—C8	117,96 (14)	H35A—C35—H35C	109,5
C11—C7—C6	121,11 (15)	H35B—C35—H35C	109,5
C11—C7—H7	119,4	N33—C36—C37	121,33 (14)
C6—C7—H7	119,4	N33—C36—C38	120,39 (14)
C9—C8—C6	120,11 (15)	C37—C36—C38	118,28 (14)
C9—C8—H8	119,9	C41—C37—C36	120,54 (15)
C6—C8—H8	119,9	C41—C37—H37	119,7
C8—C9—C10	122,71 (15)	C36—C37—H37	119,7
C8—C9—H9	118,6	C39—C38—C36	120,15 (15)
C10—C9—H9	118,6	C39—C38—H38	119,9
C9—C10—C11	117,02 (14)	C36—C38—H38	119,9
C9—C10—C12	121,20 (15)	C38—C39—C40	122,38 (15)
C11—C10—C12	121,73 (14)	C38—C39—H39	118,8
O12—C11—C7	118,27 (15)	C40—C39—H39	118,8
O12—C11—C10	120,65 (14)	C39—C40—C41	117,28 (14)
C7—C11—C10	121,09 (14)	C39—C40—C42	120,58 (15)
C11—O12—H12	109,5	C41—C40—C42	122,10 (14)

N14—C12—C10	121,39 (15)	O42—C41—C37	118,07 (14)
N14—C12—H13	119,3	O42—C41—C40	120,58 (14)
C10—C12—H13	119,3	C37—C41—C40	121,34 (14)
C12—N14—C15	121,59 (15)	C41—O42—H42	109,5
C18—C15—C16	118,53 (15)	N44—C42—C40	122,42 (15)
C18—C15—N14	116,32 (15)	N44—C42—H43	118,8
C16—C15—N14	125,15 (14)	C40—C42—H43	118,8
C17—C16—C15	120,52 (14)	C42—N44—C45	119,28 (14)
C17—C16—H16	119,7	C46—C45—C48	118,99 (14)
C15—C16—H16	119,7	C46—C45—N44	118,79 (14)
C16—C17—C20	119,75 (15)	C48—C45—N44	122,10 (14)
C16—C17—H17	120,1	C47—C46—C45	120,88 (15)
C20—C17—H17	120,1	C47—C46—H46	119,6
C19—C18—C15	121,92 (16)	C45—C46—H46	119,6
C19—C18—H18	119	C46—C47—C50	119,15 (14)
C15—C18—H18	119	C46—C47—H47	120,4
C18—C19—C20	118,61 (14)	C50—C47—H47	120,4
C18—C19—H19	120,7	C49—C48—C45	120,60 (15)
C20—C19—H19	120,7	C49—C48—H48	119,7
O21—C20—C19	123,83 (14)	C45—C48—H48	119,7
O21—C20—C17	115,47 (14)	C50—C49—C48	119,32 (15)
C19—C20—C17	120,65 (14)	C50—C49—H49	120,3
C20—O21—C50	120,19 (12)	C48—C49—H49	120,3
C32—C31—H31A	109,5	C49—C50—C47	120,94 (14)
C32—C31—H31B	109,5	C49—C50—O21	116,07 (14)
H31A—C31—H31B	109,5	C47—C50—O21	122,49 (14)
C32—C31—H31C	109,5		

Tableau.2: Paramètres de l'acier XC 48 seul.

XC48 2 - Bloc-notes		
Fichier Edition Format Affichage ?		
XC48_10003HeightRetrace		
RoughnessData:		
Parameter	Full Image values:	Mask Image values:

Number of Points:	65536	
Average:	-0.000 m	nan m
Standard Deviation:	11.681 nm	nan m
Max:	27.598 nm	nan m
Min:	-49.905 nm	nan m
RMS:	11.681 nm	nan m
Average Deviation:	9.189 nm	nan m
Skew:	-0.646	nan
Kurtosis:	0.308	nan
Percent XY:	100 %	0 %
Surface Area:	100.2 μm^2	nan μm^2
Area Percent:	0.1854 %	nan %
Volume	-0.0 μm^3	nan μm^3

Tableau 3: Paramètres de l'acier XC 48 + HCl (1M).

XC48 HCl 2 - Bloc-notes		
Fichier Edition Format Affichage ?		
XC48_HCl0006HeightRetrace		
RoughnessData:		
Parameter	Full Image values:	Mask Image values:

Number of Points:	65536	
Average:	-0.000 m	nan m
Standard Deviation:	124.333 nm	nan m
Max:	380.747 nm	nan m
Min:	-367.465 nm	nan m
RMS:	124.332 nm	nan m
Average Deviation:	99.315 nm	nan m
Skew:	-0.229	nan
Kurtosis:	-0.324	nan
Percent XY:	100 %	0 %
Surface Area:	111.6 μm^2	nan μm^2
Area Percent:	11.62 %	nan %
Volume	-0.0 μm^3	nan μm^3

Tableau.4: Paramètres de l'acier XC48 + H₂L (7,5. 10⁻⁵ M).

XC48 INH 2 - Bloc-notes		
Fichier Edition Format Affichage ?		
XC48_HCl_INH0002HeightRetrace		
RoughnessData:		
Parameter	Full Image values:	Mask Image values:
Number Of Points:	65536	
Average:	-0.000 m	nan m
Standard Deviation:	91.245 nm	nan m
Max:	329.433 nm	nan m
Min:	-221.501 nm	nan m
RMS:	91.244 nm	nan m
Average Deviation:	74.316 nm	nan m
Skew:	0.187	nan
Kurtosis:	-0.221	nan
Percent XY:	100 %	0 %
Surface Area:	102.4 µm ²	nan µm ²
Area Percent:	2.376 %	nan %
Volume	-0.0 µm ³	nan µm ³

Tableau.5: Paramètres de l'acier XC48 + L2 (7,5. 10⁻⁵ M).

XC48 INH 2b - Bloc-notes		
Fichier Edition Format Affichage ?		
XC48_INH20001HeightRetrace		
RoughnessData:		
Parameter	Full Image values:	Mask Image values:
Number Of Points:	65536	
Average:	-0.000 m	nan m
Standard Deviation:	32.879 nm	nan m
Max:	194.748 nm	nan m
Min:	-100.517 nm	nan m
RMS:	32.878 nm	nan m
Average Deviation:	24.216 nm	nan m
Skew:	1.09	nan
Kurtosis:	2.62	nan
Percent XY:	100 %	0 %
Surface Area:	102.4 µm ²	nan µm ²
Area Percent:	2.369 %	nan %
Volume	-0.0 µm ³	nan µm ³

Résumé

La condensation du 4,4'-diaminodiphényl éther avec le 4-diéthyle aminosalicylaldéhyde et le 2,6-diacetyl pyridine dans EtOH absolu a donné respectivement les bases de Schiff: le 4,4'-bis (4-diéthylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphénylétherdiimine(H₂L) et le 4,4'-bis (2,6- diacetyl pyridine) diphényléther diimine (L₂) respectivement. Ces base sont été utilisées comme des ligands tétradentates pour coordonner les chlorures de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} et Cd^{II} qui mènent aux complexes avec un rapport métal /ligand de 1:1 et 2:1. Tous les composés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques et électrochimiques telles que l'infrarouge, l'électronique, ¹H-RMN et la voltampérométrie cyclique. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M) sans et avec addition des composés organiques bases de Schiff (H₂L et L₂) à été évalué en utilisant la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La géométrie des deux inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode de théorie de densité fonctionnelle (DFT).

Mots-clés: Bases de Schiff; complexes, Spectroscopie; corrosion; polarisation; SIE; DFT.

Abstract

The condensation of 4,4'-diaminodiphenyl ether with 4- aminosalicylaldehyde and 2,6-diacetyl pyridine in absolute EtOH in a molar ratio 2:1 gave the Schiff base 4,4'- bis (4-diethylamino 2-hydroxybenzaldehyde) diphenyletherdiimine (H₂L) and 4,4'- bis (2,6- diacetyl pyridine) diphenylether diimine (L₂) respectively. These bases were used as tétradentate ligands to coordinate Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} and Cd^{II} chlorides leading to complexes where the (metal-ligand) ratio was 1:1 and 2:1. All the compounds were characterized by spectroscopic and electrochemistry methods such the infrared, the electronic, the ¹H-NMR and cyclic Voltammetric. The inhibiting effect of these Schiff bases (H₂L and L₂) on the corrosion of the mild steel in acidic media HCl has been studied by electrochemical impedance spectroscopy and Tafel polarization measurements. The molecule inhibitors geometry has been fully optimized using density functional theory method (DFT).

Keywords: Schiff bases; complexes; Spectroscopy; corrosion; polarization; ESI; DFT

ملخص

أدى تكتيف المركبات 4 , 4'- دي أمينو دي فينيل إيثر مع 4- دي إيثريل أمينوساليسيل ألدهيدو 2,6- دي إيثريل بيريدين في الإيثانول المطلق إلى تكون أسس شيف Schiff: 4,4'-بيس (4-دي إيثريل أمينو 2-هيدروكسي بنز ألدهيد) دي فينيل إيثر دي إيمين (H₂L) , 4,4'-بيس (2,6- دي اسيتيل بيريدين) دي فينيل إيثر دي إيمين (L₂) على التوالي. أستعملت أسس شيف Schiff المحضرة كسندات رباعية المخالب لتحضير معقدات المعادن (Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) أحادية و ثنائية النواة و فقا للتناسب التالي : معدن / سائدة 1:1 و 2:1. طبقت الطرق الطيفية مثل الأشعة تحت الحمراء FTIR و ¹H-RMN- والكهروكيميائية مثل الطريقة الفولتا مترية الحلقية للتعرف على مميزات المركبات المحضرة. كما تم تقييم قدرة تثبيط تأكل الفولاذ في وسط حمضي HCl 1 مولار بدون إضافة المثبتين H₂L و L₂ بإضافتهما بتطبيق طريقة منحنيات الاستقطاب البوتانسيومترية , و مطياف الممانعة الكهروكيميائية SIE . أما البنية الهندسية الأفضل للمثبتين فقد تم تقديرها بتطبيق نظرية التكتاف الوظيفية (DFT) .

كلمات مفتاحية : أسس شيف Schiff , معقدات معدنية , المطيافية , التآكل , منحنيات الإستقطاب , DFT, ESI