Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat ABBAS Sétif-1 Algérie

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

Benramdane Razika Ep. Nacer. R

Thème

Contribution à l'inhibition de la corrosion d'acier doux, en milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé, par de nouvelles molécules organiques

Soutenue le : 15 /05 / 2018

Devant le jury composé de :

Présidente	Mme ABDI Djamila	Professeur	U.F. A. Sétif -1
Examinateur	Mr NAAMOUN Farid	Professeur	U.F. A. Sétif -1
Examinatrice	Mme DJEDOUANI Amel	Professeur	E.N.S. Constantine
Examinateur	Mr FERKHI Mosbah	Professeur	U. Jijel
Examinatrice	Mme BELGHICHE Robila	Professeur	U. Annaba
Rapporteur	Mme BENGHANEM Fatiha	Professeur	U.F. A. Sétif -1

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 sous la direction du Professeur Mme. ***BENGHANEM Fatiha.***

Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitudes envers ***ALLAH*** de m'avoir guidé et aidé dans la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à remercier infiniment Professeur, Mme ***BENGHANEM Fatiha*** pour le temps qu'elle a consacrée pour le déroulement de cette thèse, pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, et pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail, merci pour les nombreuses discussions scientifiques, ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, le Professeur Mme ***ABDI Djamila*** (Université Ferhat ABBAS Sétif-1) qui ma fait l'honneur de présider ce jury, le professeur M^{r}. ***NAAMOUN Farid*** (Université Ferhat ABBAS Sétif-1), Professeur Mme ***DJEDOUANI Amel*** (ENS de Constantine), le professeur M^{r}. ***FERKHI Mosbah*** (Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel) et le professeur Mme ***BELGHICHE Robila*** (Université Badji Mokhtar Annaba)

Je tiens également à remercier le Professeur, M^{r}. ***OURARI Ali*** pour ses conseils ainsi que le professeur Mme. ***KERAGHEL Saida*** qui a houement amélioré le contenu de cette thèse, aussi pour son encouragement pour son soutien moral et son sourire.

Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontré au laboratoire LEIMCR et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Je remercie vivement mes parents et bien sur mes grands parents qui ont été présents dans tous les moments difficiles. Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à mon mari ***Rachid*** pour son soutien constant et sa patience.

Merci à tous pour votre compréhension sans limite.

Dédicaces

Je dédie le présent travail

A mon mari.

A mon père, à ma mère

présents dans les bons comme dans les pires moments.

A mes frères et sœurs.

A mon oncle Boualem et sa femme Razika

A toute ma famille.

A tous mes amies.

Sommaire

Introduction 1
Références bibliographiques..... 4

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Synthèse bibliographique sur les ligands et complexes bases de Schiff tétradentates et leurs applications..... 5
I.1. Ligand 5
I.2. Complexes de coordination..... 5
I.2.1. Structure des complexes 5
I.2.2. Stabilité d'un complexe 6
I.3. Aptitude des métaux à former des complexes 6
I.4. Aptitude des coordinats à former des complexes 7
I.5. Généralités sur les métaux de transition 7
I.6. Généralités sur les ligands et complexes bases de Schiff 8
I.6.1. Bases de Schiff..... 8
I.6.2. Synthèse des ligands tétradentates et leurs complexes 10
I.7. Synthèse bibliographique sur les propriétés électrochimiques des complexes dérivés du salicylaldéhyde 20
I.7.1. Complexes de manganèse 21
I.7.2. Complexes de Nickel 22
I.7.3. Complexes de cuivre..... 25
I.7.4. Complexes de fer 27
I.7.5. Complexes de cobalt 28
I.7.6. Complexe du Zinc..... 31
I.8. Exemples D'applications des ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions en électro-catalyse..... 32
I.9. La corrosion des aciers dans le béton..... 36
I.9.1. Diagramme de Pourbaix potentiel–pH du fer 36
I.9.2. Mécanisme de la corrosion des armatures dans le béton 37
I.9.3. Application des inhibiteurs de corrosion 39
I.9.4. Inhibiteurs organiques utilisés pour le béton armé..... 40
I.9.5. Exemples d'applications des ligands bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion dans un milieu interstitiel du béton armé..... 43

I.10. Conclusion 45
Références bibliographiques 46

Chapitre II

Méthodes de Caractérisation Physico-Chimique et Matériels Utilises

II.1. Méthodes de caractérisation physico-chimiques 50
II.1.1. Chromatographie sur couche mince 50
II.1.2. Point de fusion 50
II.1.3. Conductivité molaire 51
II.1.4. Analyse Elémentaire 51
II.1.5. Spectroscopie de Masse 51
II.1.6. Spectrophotométrie UV- visible 51
II.1.7. Spectroscopie d'absorption infrarouge 52
II.1.8. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire(RMN) 52
II.1.9. Diffraction des Rayons X 53
II.1.10. Microscopie à balayage électronique MEB 53
II.2. Méthodes Electrochimiques 54
II.2.1. Voltampérométrie Cyclique 54
II.2.1.a. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic 56
II.2.1.b. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels 57
II.2.2. Voltampérométrie hydrodynamique 57
II.2.3. Détermination de la vitesse de corrosion 58
II.2.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 64
II.3. Appareils électrochimiques utilisés et conditions de travail 67
II.3.1. La voltampérométrie cyclique 67
II.3.2. Le pouvoir inhibiteur 68
II.3.3.1. Inhibiteur étudié 69
II.3.3.2. Matériau étudié 69
II.3.3.3. Préparation de la surface 69
II.3.3.4. Choix de la vitesse de balayage 69
II.3.3.5. Conditions de polarisation 70
II.4. Réactifs utilisés 70

Références bibliographiques..... 71

Chapitre III

Synthèse et caractérisation physico-chimique

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique du ligand base de Schiff non symétrique bis-[5-méthoxysalicylidène]-2,3-diaminopyridine (H_2L) et de ses complexes des métaux de transition 72
III. 1. Synthèse du ligand H_2L 72
III.1.1. Caractérisation spectrale du ligand et identification de sa structure 74
III.1.1.1. Analyse par spectroscopie de masse SM 74
III. 1.1.2. Analyse par 1H RMN 74
III. 1.1.3. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible 75
III. 1.1.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infra- rouge 76
III. 2. Synthèse des complexes 76
III. 2.1. Caractérisation spectrale des complexes et identification de leurs structures 78
III. 2.1.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible 78
III. 2.1.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra- rouge 80
III. 3. Identification structurale du ligand H_2L et de son complexe $CuL(H_2O)$ 82
III. 3.1. Enregistrement des intensités 82
III. 3.2. Structure du ligand H_2L 85
III.3.2.1. Unité asymétrique 85
III.3.2.2. Maille élémentaire 86
III. 3.2.3. Les liaisons hydrogènes 87
III. 3.2.4. Le réseau cristallin 89
III. 3.3. Structure du complexe 90
III. 3.3.1. Unité asymétrique 90
III. 3.3.2.Les liaisons hydrogènes 92
III.3.3.3 Réseau cristallin 93
III.4. Conclusion 94
Références bibliographiques 95

Chapitre IV

Etude électrochimique du ligand et ses complexes

IV.1. Détermination du domaine d'électroactivité du milieu 98

IV.2. Comportement électrochimique du ligand 99
IV.3. Comportement électrochimique du complexe de cuivre 102
IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage 103
IV.3.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante à disque 105
IV.4. Comportement électrochimique du complexe de nickel 106
IV.4.1.Influence de la vitesse de balayage 107
IV.4.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante à disque 109
IV.5. Comportement électrochimique du complexe de zinc 110
IV.6. Comportement électrochimique du complexe de manganèse 112
IV.6.1. Influence de la vitesse de balayage 112
IV.6.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante à disque 114
IV.7. Comportement électrochimique du complexe de cobalt 115
IV.7.1. Influence de la vitesse de balayage 116
IV.7.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante à disque 120
IV.8. Comportement électrochimique du complexe de fer 122
IV.8.1. Influence de la vitesse de balayage 123
IV.9. Conclusion 124
Références bibliographiques 126

Chapitre V

Application en électrocatalyse et en corrosion

V.1. Application en électrocatalyse 129
V.1.1. Oxydation du méthanol 129
V.1.1.1. Application du complexe de Nickel. 129
V.1.1.2. Application du complexe de cuivre. 130
V.1.2. Oxydation de l'alcool benzylique 131
V.1.2.1. Application du complexe de Nickel. 131
V.1.2.2. Application du complexe de cuivre 132
V.2. Application en Corrosion 134
V.2.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé pH = 13.5 134
V.2.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier F10 en absence et en présence de 0,8M en NaCl 134

V. 2.3 Etude de l'efficacité inhibitrice du bis - [5-methoxy Salicylidéne]-2,3-diiminoto-pyridine H_2L et de son complexe de fer FeL (H_2O) en présence de chlorures..... 138
V. 2.3.a. Polarisation potentiodynamique..... 138
1. Influence de la concentration..... 138
2. Effet de la température 141
3. Détermination de l'isotherme d'adsorption 148
4. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorures et en présence de H_2L et FeL(H_2O) 150
V. 2.3.b. Spectroscopie d'impédance 154
V. 2.4. Morphologie des surfaces de l'acier F10 157
V. 2.5. Etude théorique par DFT..... 159
V. 2.5.1. Charges de Mulliken 162
V. 2.5.2. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)..... 163
V.3. Conclusion 169
Références bibliographiques..... 169
Conclusion Générale 171

Liste des figures

Figure I.1: Voltampérogrammes cycliques pour les deux complexes de manganèse (3.10^{-3}M), (- - -): **(1)** et (——):**(2)** dans CH_3CN, à v= 100mV/s **.** 22

Figure I.2: Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre [N,N'-bis(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene)propane-1,3-diamine]cuivre(II)(10^{-3}M) dans CH_3CN + 0.05M TBATBF. 25

Figure I.3: Voltamogrammes cycliques (CV) du complexe $[Cu(L)_2]$ dans DMSO+ 0,1 M TBAP, à différentes vitesses de balayage**.** 26

Figure I.4 : Voltamogrammes cycliques du complexe du fer dans DMSO + 0,1 M TBAHFP**.** 27

Figure I.5: Voltamogramme cyclique du complexe [Co (Me-salpn) $(py)_2$] PF6 ($2,9.10^{-3}$M) dans une solution d'acétonitrile à 293 K. contenant 0,1M de TBAH et à v =100 mV/s**.** 29

Figure I.6: Voltammogramme cyclique du complexe trans-$[Co(pyrabza)(N\text{-}MeIm)_2]BPh_4$ dans l'acétonitrile à 298 K, C = 2,1. 10^{-4}M, v =100 mV/s**.** 30

Figure I.7: Voltammogramme cyclique des complexes de Co(II)(4,4',7,7' tmsalen) (----) et Co(II){$[Z\text{-}Tyr(3\text{-}Ac)\text{-}OMe]_2$ en} (─) dans DMSO/TEAP 0.1 M à 298 K, à v =100 mV/s. 31

Figure I.8: Voltamogrammes cycliques du complexe Zn(II)Lbz (a), du ligand H_2L bz (b) et du Férrocène Fc/Fc^+ (c) dans une solution 0.1 M TBAP/DMF sur Pt **(1)** et sur CV **(2)** à v=100 mV/s. 32

Figure I.9: Voltammogrammes cycliques sur une électrode poly-DHS-Ni(II)/CV dans une solution alcaline 0.1 M de NaOH, à v= 20 mV/s et en présence de différents concentrations du méthanol. 33

Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix potentiel – pH du fer. 37

Figure I.11: Mécanisme de corrosion des aciers. 38

Figure I.12: Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures en présence des chlorures..... 39

Figure II.1: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques. 55

Figure II.2 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. 55

Figure II.3: Courbe de Tafel. 62

Figure II.4 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique. 64

Figure II.5 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant. 65

Liste des figures

Figure II.6 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels. 66

Figure II.7 : Circuit équivalente d'une cellule électrochimique. 66

Figure II. 8: Dispositif expérimental (la cellule et le voltalab 40). 68

Figure III.1 : Spectre de masse du ligand H_2L 74

Figure III. 2 : Spectre RMN ^1H du ligand H_2L dans $CDCl_3$. 75

Figure III. 3: Spectre UV –Visible du ligand H_2L..... 75

Figure III. 4: Spectre IR du ligand H_2L. 76

Figure III.5: Spectres UV-Visible des complexes:(a) $NiL(H_2O)$,(b) $CuL(H_2O)$, (c) $ZnL(H_2O)$, (d) $MnL(CH_3COO^-)_2$, (e) $CoL(H_2O)$ et (f) $FeL(H_2O)$ enregistrés dans le DMF. 79

Figure III.6 : Spectres IR des complexes : (a) Ni $L(H_2O)$, (b) $CuL(H_2O)$, (c) $ZnL(H_2O)$, (d)$LMn(CH_3CO^-_2)_2$, (e) $CoL(H_2O)_2$ et (f)$FeL(H_2O)$. 81

Figure III.7: Structure cristallographique du ligand**.**. 85

Figure III. 8 : Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand H_2L. 87

Figure III.9: Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du ligand H_2L. 88

Figure III. 10: Représentation de l'interaction intramoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du ligand H_2L. 88

Figure III.11: Vue en perspective d'un fragment de la chaine du H_2L 89

Figure III. 12. Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand H_2L: a) en perspective b) Plan (100), c) Plan (010) et d) Plan (001).. 90

Figure III. 13 : Représentation ORTEP de la structure du complexe $CuL(H_2O)$.. 91

Figure III.14: Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique dans le complexe $CuL(H_2O)$.. 91

Figure III.15 : Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du complexe $CuL(H_2O)$. 93

Figure III. 16: Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand H_2L : a) Vue en perspective b) Plan (100), c) Plan (010) et d) Plan (001).. 94

Figure IV.1: Voltampérogramme cyclique définissant le domaine d'électroactivité du milieu d'étude (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v= 100 mV/s. **III. 4:** Spectre IR du ligand H_2L. 98

Figure IV.2 : Voltampérogramme cyclique du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s. 99

Liste des figures

Figure IV.3: Voltampérogrammes cycliques du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M: (a) entre -2200 et 1700mV/ECS, (b) entre 400 et 1700mV/ECS.. 100

Figure IV. 4 : Evolution des courants I_{pa} en fonction des vitesses de balayages. 101

Figure IV. 5 : Evolution des potentiels E_{pa} en fonction des vitesses de balayages. 101

Figure IV.6: Voltamogrammes du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre 0 et -2200mV/ECS.. 101

Figure IV. 7 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} pour le ligand en fonction des vitesses de balayages. 102

Figure IV. 8 : Evolution des potentiels cathodiques (E_{pc1}) en fonction des vitesses de balayages. 102

Figure IV.9: Voltampérogramme cyclique du complexe $CuL(H_2O)$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v =100 mV/s 103

Figure IV.10: Voltampérogrammes cycliques du complexe $CuL(H_2O)$ 10^{-3} M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -500 et -1500mV/ECS 103

Figure IV.11: Evolution des potentiels E_{pc1} du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.. 104

Figure IV.12: Evolution des courants du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.. 105

Figure IV.13: Evolution de $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$. 106

Figure IV.14: Voltampérogramme cyclique du complexe $NiL(H_2O)$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s.. 107

Figure IV.15: Voltampérogrammes cycliques du complexe $NiL(H_2O)$ 10^{-3}M 107
enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -850 à -2000 mV/ECS.

Figure IV.16: Evolution des courants I_{pc1}pour le couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage. 108

Figure IV.17: Evolution des potentiels E_{pc1} pour le couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.. 108

Figure IV. 18 : Evolution des courants I_{pa1} pour le couple redox Ni(II) en Ni(III) en fonction des vitesses de balayage 109

Figure IV. 19 : Evolution des potentiels E_{pa1} pour le couple redox Ni(II) en Ni(III) en fonction des vitesses de balayage. 109

Liste des figures

Figure IV.20: Evolution de $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$. 110

Figure IV.21 : Voltampérogramme cyclique du complexe $ZnL(H_2O)$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v =100 mV/s. 111

Figure IV.22: Evolution des courants Ip_{a1} pour le complexe $ZnL(H_2O)$ en fonction des vitesses de balayage.. 111

Figure IV.23: Evolution des potentiels E_{pa1} du complexe $ZnL(H_2O)$ en fonction des vitesses de balayage. 111

Figure IV.24: Voltampérogramme cyclique du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100mV/s. 112

FigureIV.25 :Voltampérogrammes cycliques du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2 10^{-3}$M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -500 et +500 mV/ECS..... 113

Figure IV. 26 : Evolution des potentiels E_{pc}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Mn(III)/Mn(II) du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2$ en fonction de la vitesse de balayage..... 113

Figure IV.27 : Evolution des courants I_{pc1} et I_{pa1}/I_{pc1} du couple redox Mn(III)/Mn(II) en fonction des vitesses de balayage..... 114

Figure IV.28: Courbes intensité–potentiel obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, enregistrées entre 200 et –300mV/ECS et à une vitesse de balayage de 10mV/s.... 114

Figure IV.29 : Evolution du $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Mn(III)/Mn(II)... 115

Figure IV.30: Voltampérogramme cyclique du complexe $CoL(H_2O)_2$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s. 116

Figure IV.31: Voltampérogrammes cycliques du complexe $CoL(H_2O)_2$ 10^{-3} M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, entre -2200 et 1700mV/ECS..... 116

Figure IV.32 :Voltampérogrammes cycliques du complexe $CoL(H_2O)_2 10^{-3}$M, enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6 0,1M) entre -500 et +500 mV/ECS..... 117

Figure IV.33: Evolution des potentiels E_{pc}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Co(III)/Co(II) du complexe $CoL(H_2O)_2$ en fonction de la vitesse de balayage. 118

Figure IV.34: Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(III)/Co(II) en fonction des vitesses de balayage. 118

Figure IV.35 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(II)/Co(I) en fonction des vitesses de balayage. 120

Figure IV.36 : Evolution des potentiels cathodiques du couple redox Co(II)/Co(I) en fonction des vitesses de balayage. 120

Liste des figures

Figure IV.37 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(I)/Co(0) en fonction des vitesses de balayage. 120

Figure IV.38 : Evolution des potentiels cathodiques du couple redox Co(I)/Co(0) en fonction des vitesses de balayage. 120

Figure IV.39: Courbes intensité–potentiel obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, enregistrées entre -200 et +300 mV/ECS et à une vitesse de balayage de 10mV/s.. 121

Figure IV.40: Evolution du $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple rédox Co(III)/Co(II) 121

Figure IV.41: Voltampérogramme cyclique du complexe $FeL(H_2O)$ (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s. 122

Figure IV. 42: Voltampérogrammes cycliques du complexe FeL (H_2O) 10^{-3} M, enregistrés sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre 0 et -500 mV/ECS en fonction de la vitesse de balayage. 123

Figure IV.43: Evolution des potentiels E_{pc1}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Fe(III)/Fe(II) du complexe $FeL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage. 123

Figure IV.44: Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Fe(III)/Fe(II) en fonction des vitesses de balayage. 124

Figure V.1: Voltamogrammes cycliques du complexe de nickel(II) (10^{-3}M) enregistré dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de méthanol v =25 mV/s. 130

Figure V.2: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de nickel(II) en fonction de la concentration du méthanol. 130

Figure V.3: Voltamogrammes cycliques du complexe de cuivre(II) (10^{-3}M) enregistré dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de méthanol v =25 mV/s. 131

Figure V.4: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de cuivre(II) en fonction de la concentration du méthanol. 131

Figure V.5: Voltamogrammes cycliques du complexe de nickel(II) (10^{-3}M) enregistrés dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de l'alcool benzylique v =25 mV/s. 132

Figure V.6 : Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de nickel(II) en fonction de la concentration de l'alcool benzylique. 132

Liste des figures

Figure V.7 : Voltamogrammes cycliques du complexe de cuivre(II) (10^{-3} M) enregistrés dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de l'alcool benzylique v =25 mV/s. 133

Figure V.8: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de cuivre(II) en fonction de la concentration du alcool benzylique. 133

Figure V.9: Courbes de Tafel d'un acier F10 en absence et en présence d'ions chlorures. 136

Figure V.10: Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de NaCl 0.8M. 136

Figure V.11: Diagrammes de Nyquist d'un acier F10 en absenc et en présence des ions chlorures. 137

Figure V.12: Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations de bis - [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine (H_2L) et de complexe de fer (FeL (H_2O)) en présence de 0.8M en NaCl. 139

Figure V.13: Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de 5.10^{-4}M des deux inhibiteursn H_2L et FeL(H_2O) en présence de 0.8M de NaCl. 140

Figure V.14: Courbes de Tafel obtenues à différentes températures et à t_{imm}= 30 min en présence de 0.8M en NaCl (a) sans inhibiteur, (b) présence du ligand et (c) présence du complexe FeL(H_2O) à une concentration de 5.10^{-4}M. 142

Figure V.15 : Droites d'Arrhenius de l'acier F10 en absence et en présence des différentes concentrations du ligand et de son complexe FeL(H_2O). 146

Figure V.16: Variation de Ln (i_{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence des deux inhibiteurs H_2L et FeL(H_2O). 147

Figure V.17: Isotherme d'adsorption de Langumuir de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl à différentes températures, en présence de H_2L et de FeL(H_2O). 149

Figure V.18: Courbes de Tafel obtenues à différentes temps d'immersion, en présence de 0.8M en NaCl, sans inhibiteur, en présence d'une concentration de 10^{-4} M d'inhibiteurs H_2L et FeL(H_2O). 151

Figure V. 19: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8M NaCl et de différentes concentrations des inhibiteurs (H_2L et l FeL(H_2O)). 154

Figure V.20: Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl à différentes concentrations de H_2L et de FeL(H_2O). 155

Figure V. 21: Circuit équivalent de l'interface de l'acier F10 avec le milieu d'étude 156

Liste des figures

Figure V. 22. Micrographies de l'acier F10: (a) acier non immergé (b) en présence de 0.8M NaCl (c,e) en présence de 0.8M NaCl et 10^{-4}M de H_2L, (d,f) en présence de 0.8M NaCl et 10^{-4}M de $FeL(H_2O)$, immergé dans le milieu d'étude à t=34jours. 158

Figure V.23: Structures optimisées, Mullikan charges, Distribution de la densité électroniqudes orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de H_2L et de $FeL(H_2O)$ données par la méthode B3LYP/6-311 (d, p) 164

Figure V.24: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$, (a) : Vue de face et (b) Vue arrière 167

Liste des tableaux

Tableaux I.1: Paramètres électrochimiques des complexes de nickel (Ni(II)) 23

Tableaux I.2: Paramètres électrochimiques des complexes de nickel (Ni(II)) dans DMF et Me_2SO, à v=0.05V/s. 24

Tableau I.3: Potentiels redox des complexes de cobalt de Me-salpn et de Me-salbn (3.10^{-3}M) dans l'acétonitrile en présence de 0.1 M de TBAP T = 293 K. à une vitesse de balayage 100 mV/s**.** 29

Tableau I.4: Potentiels redox des complexes de cobalt dans DMSO en présence de 0.1 M de TEAP à 298 K, à v= 100 mV/s. 31

Tableau I.5: L'activité catalytique des complexes de cuivre $Cu(L)_2$ dans la réaction d'oxydation du l'alcool benzylique en présence du TEMPO. 35

Tableau I.6: Inhibiteurs de corrosion pour le béton étudiés au laboratoire LEIMCR. 44

Tableau II.1: Composition de l'acier de construction F10. 69

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du ligand H_2L. 73

Tableau III. 2: Caractéristiques physico-chimiques et microanalyse des complexes. 78

Tableau III.3 : Bandes d'absorption UV-Vis des complexes. 80

Tableau III.4 : Résultats des analyses par IR des complexes. 82

Tableau III.5 : Conditions d'enregistrement des intensités diffractées et résultats des affinements pour le ligand et son complexe du cuivre. 84

Tableau III. 6 : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule H_2L. 86

Tableau III.7 : Valeurs des liaisons hydrogène 87

Tableau III. 8 : Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires **(**Inter) et intramoléculaires (Intra) observées dans le ligand H_2L. 88

Tableau III. 9 : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule de complexe $CuL(H_2O)$. 92

Tableau III. 10: Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires observées dans le complexe $CuL(H_2O)$. 93

Tableau IV.1: Evolution des principaux paramètres électrochimiques du ligand H_2L en fonction de la vitesse de balayage. 102

Tableau IV.2: Evolution des principaux paramètres électrochimiques du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage. 104

Tableau IV.3: Caractéristiques électrochimiques du couple redox Cu(II)/Cu(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. 105

Tableau IV.4 : Caractéristiques électrochimiques du couple redox Ni(II)/Ni(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. 109

Liste des tableaux

Tableau IV.5 : Evolution des principaux paramètres électrochimiques des deux couples redox Co(II)/Co(I) et Co(I)/Co(0) en fonction de la vitesse de balayage. 119

Tableau V.1: Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence et en absence des ions chlorures 136

Tableau V.2: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier en absence et en présence de NaCl 0.8M. 136

Tableau V.3 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton à différentes concentrations de ligand (H_2L) et son complexe $FeL(H_2O)$, en présence des ions chlorures 139

Tableau V.4: Paramètres cinétiques de corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M, avec et sans inhibiteurs. 141

Tableau V.5 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl avec différentes concentrations de ligand H_2L à différentes températures. 143

Tableau V.6 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl avec différentes concentrations du complexe $FeL(H_2O)$ à différentes températures. 144

Tableau V.7: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'acier F10 dans le milieu interstitiel de béton armé en présence de 0.8M NaCl, avec différentes concentrations des inhibiteurs (H_2L et $FeL(H_2O)$). 147

Tableau V.8: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de H_2L et $FeL(H_2O)$. 150

Tableau V.9 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl à différents temps d'immersion pour différentes concentrations du ligand (H_2L). 152

Tableau V.10 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl à différents temps d'immersion pour différentes concentrations du complexe FeL (H_2O). 153

Tableau V.11: Variation de la résistance du transfert de charge, la capacité de la double couche et le taux d'inhibition en fonction de la concentration des deux inhibiteurs. ..... .156

Tableau V.12: Paramètres quantiques calculés par DFT pour le ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$. 161

Tableau V. 13: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur H_2L. 165

Liste des tableaux

Tableau V. 14: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur FeL(H_2O). 166

Introduction générale

Introduction générale

Les bases de Schiff dont le domaine d'application est très vaste ont donné un essor important à la chimie de coordination **[1-5]**. Vu la diversité des propriétés chélatantes de cette famille de composés organiques, les bases de Schiff et leur complexes des métaux de transition ont reçu une attention considérable. Ils sont appliqués en catalyse **[6-9]**, en biologie comme antibactériens, antifongiques et antioxydants, en médecine (antitumeur) et en pharmacie **[10-14]**. Ils sont aussi utilisés dans la protection des métaux vis-à-vis de la corrosion dans les milieux industriels **[15-16]**. Les dérivés bases de Schiff tétradentates ONNO sont les plus étudiés en chimie de coordination. On note qu'un grand nombre de complexes de métaux de transition de ces bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde sont employés en catalyse **[17-20]**.

La présence des noyaux aromatiques pour les bases de Schiff ayant comme effet de diminuer la basicité du système, confère à ces composés une grande stabilité. En outre, la présence d'un groupement hydroxyle phénolique induit une stabilité supplémentaire à ces produits. La préparation et la caractérisation de ce type de composés a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux au cours de ces dernières années**.** La synthèse des complexes de métaux de transition avec des ligands tétradentates bases de Schiff dérivés de 2,3-diaminopyridine et de salicylaldéhyde ont reçu une attention importante **[21,23]**. La réactivité électrochimique et les propriétés catalytiques de ces complexes ont été largement étudiées en littérature. On note que le comportement des ligands et des complexes correspondant est fortement influencé par le milieu d'étude, la nature de l'électrode de travail et la structure chimique des composés étudiés. La nature des systèmes redox et la cinétique de transfert de charge sont fonction du type des substituants du groupement salen.

L'oxydation des alcools est l'une des transformations des groupements fonctionnels les plus importantes dans la synthèse organique. L'élaboration de nouvelles méthodes pour l'oxydation catalytique sélective des alcools en aldéhydes et cétones est un but important pour la synthèse chimique. Divers systèmes pour l'oxydation catalytique des alcools impliquant des complexes de métaux de transition comme catalyseurs sont rapportés dans la littérature. En particulier, nombreuses recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalityque du méthanol et de l'alcool benzylique dont l'usage est très diversifié en vie quotidienne.

La corrosion est un phénomène de dégradation spontanée des métaux sous l'action chimique, biochimique ou électrochimique du milieu environnant. Les structures et ouvrages en béton armé sont soumis à des contraintes d'ordre mécanique ou environnemental qui

entrainent leur détérioration et limitent leur durabilité. Dans des conditions normales, le béton offre aux armatures une double protection à la fois physique (qualité et épaisseur) et chimique (alcalinité élevée du ciment avec formation de films minces d'hydroxydes de fer). Cependant, en présence d'eau et d'oxygène, ces films sont détruits par différents agents (Cl^-, CO_2, SO_4^{2-}, NO_3^- ……). La corrosion est alors probable. La formation de rouille entraîne des fissurations du béton qui accélèrent le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et de toutes espèces corrosives.

La corrosion des aciers dans le béton armé est un des principaux ennuis du génie civil. Les coûts occasionnés par ce mécanisme d'altération s'élèvent à plusieurs dizaines de milliards d'euros par an. Il est donc nécessaire de trouver un moyen efficace de prévention et de protection de ces ouvrages. En effet, parmi les techniques existantes pour protéger ou réparer les structures dégradées, l'utilisation des inhibiteurs s'est avérée la plus efficace. Les inhibiteurs organiques comportant dans leur structure des hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote ainsi que des noyaux aromatiques qui leur confèrent des propriétés d'adsorption sur les surfaces métalliques; ont donné des résultats satisfaisants.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation physicochimique (analyse élémentaire, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^{1}H-RMN), spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis), spectrométrie de masse (SM) et diffraction des rayons X **(**DRX)) et électrochimique d'un nouveau ligand base de Schiff et de ses complexes de nickel, de cuivre, de zinc, de cobalt, de manganèse et de fer. L'activité catalytique des complexes de nickel et de cuivre sur l'oxydation d'un alcool aliphatique (méthanol) et d'un autre aromatique (alcool benzylique) est examinée. L'application du ligand et de son complexe de fer comme inhibiteurs de corrosion est réalisée vis-vis de la corrosion de l'acier F10 dans un milieu basique chloruré simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Des calculs chimiques quantiques ont été utilisés pour élucider la réactivité chimique et confirmer ou infirmer les résultats électrochimiques.

Ce travail est présenté dans ce mémoire de la façon suivante:

- **Chapitre I:** Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des ligands bases de Schiff tétradetates et leurs dérivés ainsi que leur applications.
- **Chapitre II:** Celui ci est consacré essentiellement à la description des principales méthodes d'analyse spectroscopiques (UV-VIS, IR, SM, ^{1}H-RMN et l'analyse élémentaire) et

les méthodes électrochimiques (la voltampérométrie cyclique, dynamique et la spectroscopie d'impédance).

- **Chapitre III :** Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation par les méthodes d'analyses physico-chimiques d'un nouveau ligand base de schiff tétradentate [bis - [5-methoxysalicylidéne]-2,3-diiminotopyridine] noté (H_2L), et de ses complexes de coordination: $NiL(H_2O)$, $CuL(H_2O)$, $ZnL(H_2O)$, $MnL(CH_3CO_2^-)_2$, $CoL(H_2O)_2$ et $FeL(H_2O)$. Il comporte aussi l'étude structurale par diffraction des rayons X du ligand et son complexe de cuivre.
- **Chapitre IV:** Il comporte l'ensemble des résultats de l'étude du comportement électrochimique du ligand et de ses complexes métalliques préparés.
- **Chapitre V:** L'application des complexes de cuivre et de nickel comme catalyseurs dans l'oxydation du méthanol et de l'alcool benzylique est décrite dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés inhibitrices du ligand et de son complexe de fer vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans un milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé. Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory).
- Une conclusion générale couronne ce manuscrit. Quelques perspectives sont données à la fin de cette conclusion.

Références bibliographiques

[1] T. Jeewoth, M.G. Bhowon et H. Li Kam Wah, Trans. Met. Chem., 24 (1999) 445.

[2] J.N. Liu, B.W. Wu, B. Zhang et Y. Liu, Turk. J. Chem., 30 (2006) 41.

[3] S. Ilhan et H. Temel, Trans. Met. Chem., 32 (2007) 1039.

[4] M. Ulusoy, H. Karabıyık, R. Kılınçarslan, M. Aygün, B.Cetinkaya et S. García-Granda, Struct. Chem., 19 (2008) 749.

[5] M. Asadi, H. Sepehrpour et K. Mohammadij, Serb. Chem. Soc., 76 (2011) 63.

[6] A. Ourari, et J. C. Moutet, Electro. Acta., 42 (1997) 2525.

[7] A. Zouaoui, O. Stéphane et A. Ourari, Electro. Acta., 46 (2000) 49.

[8] D.M. Boghei et S. Mohebi, J. Mol. Catal., 179 (2002) 41.

[9] G.C. Salomao, M.H.N. Olsen, V. Drago, C. Fernandes, L. C. Filho et O.A.C. Antunes, Catal. Commun., 8 (2007) 69.

[10] E.W. Ainscough, A.M. Brodie, J.D. Ranford et J.M. Waters, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 7 (1997) 1251.

[11] H. Chohan, P. Humayun, A. Rauf, M.K. Khalid, T.S. Claudiu, J. Enzyme. Inhib. Med. Chem., 19 (2004) 417.

[12] M.A. Phaniband, Sh.D. Dhumwad et Sh.R. Pattan, Med. Chem. Res., 20 (2010) 493.

[13] N. Raman, A. Sakthivel et R. Jeyamurugan, Cent. Eur. J. Chem., 8 (2010) 96.

[14] G.S. Kurdekar, S.M. Puttanagouda, N.V. Kulkarni, S. Budagumpi et V.K. Revankar, Med. Chem. Res., 20 (2011) 421.

[15] I.A. Aiad et N.A. Negm, J Surfact. Deterg., 12 (2009) 313.

[16] L.H. Madkour et U.A. Zinhome, J. Corr. Sci. Eng., 13 (2010) 1.

[17] M. Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo et F. Pariente, Sens. Actuators, B., 130, (2008) 730.

[18] A. Ourari, B. Ketfi et L. Zerroual, Arab. J. Chem., 120, (2014) 576.

[19] A. Ourari, N. Hellal, N. Charef et Dj. Aggoun., Electrochim. Acta.,170 (2015) 311.

[20] D. Ramakrishna, B. Ramachandra Bhat et R. Karvembu, Catal. Comm., 11(2010) 498.

[21] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe et T. Tsumaki, Justus, Liebigs Ann.Chem., 503 (1933), 84.

[22] P.G. Cozzi, Chem. Soc. Rev., 33 (2004) 410.

[23] H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, F. Chalabian, Y. Elerman et O. Buyukgungor, Molecu. Struct., 1032 (2013) 62.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Synthèse bibliographique sur les ligands et complexes bases de Schiff tétradentates et leurs applications

Ce chapitre est consacré aux rappels bibliographiques sur les ligands bases de Schiff tétradentates et leurs dérivés. Nous rappelons également des notions sur leur chimie de coordination d'une manière générale. Nous présenterons par la suite une synthèse de quelques travaux réalisés sur ces composés organiques en particulier ceux dérivant du salicylaldehyde.

I.1. Ligand

Un ligand ou coordinat est une entité chimique: atome, ion ou molécule associée à l'ion métallique central dans un complexe. Les ligands peuvent être des halogénures, des molécules neutres ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques). Ils sont généralement des composés donneurs d'électrons. Ils peuvent avoir différents dents de coordination et de ce fait ils sont polydentates. Un coordinat unidenté est fixé en un seul point à l'ion métallique.

I.2. Complexes de coordination

Un complexe de coordination est une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un centre coordinné à un certain nombre de molécules ou d'ions défini précédemment comme ligands. Un complexe peut être électriquement neutre ou chargé. Pour former des liaisons de coordination, un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons provenant des sites donneurs libres.

I.2.1. Structure des complexes

Selon la théorie des orbitales moléculaires, en fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) différentes hybridations sont connues et par conséquent diverses géométries sont possibles:

- ✓ L'hybridation sp ou sd implique une géométrie linéaire.
- ✓ L'hybridation sp^3 ou d^3s implique une géométrie tétraédrique
- ✓ L'hybridation dsp^2 implique une géométrie plane carrée
- ✓ L'hybridation sp^3d^2 (les complexes labiles à orbitales externes) ou d^2sp^3 (les complexes à orbitales internes) implique une géométrie octaédrique

Les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales «d» incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre provenant du ligand. Les complexes sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure particulièrement stable.

I.2.2. Stabilité d'un complexe

Un même cation métallique forme des liaisons plus ou moins stables avec différents ligands. Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées sont:

- L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé.
- Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés. La stabilité relative des complexes formés est fortement influencée par la répulsion électrostatique et la gêne stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands. Les ligands neutres et peu «volumineux» donnent des complexes successifs de stabilité voisine alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donnent des complexes successifs de faible stabilité. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente **[1].**

I.3. Aptitude des métaux à former des complexes

La tendance des cations métalliques à se complexer est relative au type de groupe du métal.

- **Groupe A: Cations à configuration de gaz noble**

Les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium appartiennent à ce groupe. Les phénomènes purement électrostatiques prédominent; les forces entre de petits ions de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables. Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces ions métalliques que les autres donneurs. La tendance à la formation des complexes est beaucoup plus marquée avec les métaux alcalinoterreux mais celle-ci décroît habituellement avec l'augmentation de la dimension de l'ion. Dans le troisième groupe du tableau périodique, le bore et l'aluminium donnent des complexes avec l'ion fluorure et l'ion hydroxyde.

- **Groupe B: Cations à sous couche d complète**

La tendance à la formation des complexes est entièrement différente de celle des ions du groupe A. Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'ion donneur. Les complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur du coordinat est mois électronégatif.

- **Groupe C: Métaux de transition à sous couche «d» incomplète.**

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs: la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer. La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu a été la plus étudiée; ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croit jusqu'au cuivre; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams **[2]** et la série porte souvent les noms de ces deux auteurs.

I.4. Aptitude des coordinats à former des complexes

Cet aspect a été discuté par Schwarzenbach **[3]** dont nous résumons brièvement les conclusions. Les agents complexants les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq chaînons particulièrement stables, à l'exception si le métal, tel que l'argent, a un nombre de coordination faible, les complexes monodentés sont plus stables que les chélates. Les bons agents multidentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs.

I.5. Généralités sur les métaux de transition

Les éléments du bloc «d» du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p. En effet ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces

orbitales ont des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

I.6. Généralités sur les ligands et complexes bases de Schiff

I.6.1. Bases de Schiff

Hugo Schiff est le chimiste allemand dont le domaine de recherche était surtout centré sur les imines a appelé ces composés bases de Schiff pour la première fois en 1864 **[4].** Une base de Schiff est présentée par la formule générale R1R2C=NR3. La base de Schiff est synonyme avec l'azomethine **[5, 6].**

La base de Schiff est formée par la condensation d'une amine primaire et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone). Dans le processus de synthèse la liaison C=O est remplacée par C=N (Schéma I.1**)** avec élimination d'une molécule d'eau **[4, 7].**

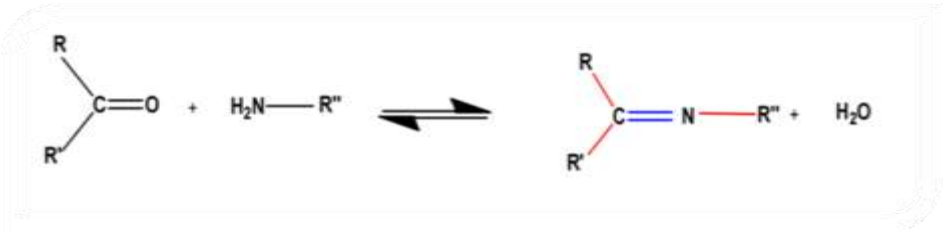


Schéma I.1: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

Les radicaux R, R' er R" peuvent être aussi bien aliphatiques qu'aromatiques. Les bases de Schiff linéaires ou cycliques ont des comportements divers sur le plan de leurs stabilités, leurs basicités, leurs modes de coordination et la diversité de leurs domaines d'application.

Les bases de Schiff ont joué un rôle majeur dans le développement de la chimie moderne de coordination. Elles sont classées en différentes catégories selon leurs nombres de sites chélatants (Schéma I.2) ou selon leurs structures linéaires ou cycliques (Schéma I.3). Ces composés tétradentates de la classe ONNO sont les plus étudiés en chimie de coordination car ils présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres. Ces composés ont reçu une attention considérable en raison de leur potentiel en catalyse, de leurs propriétés antibactériennes, antifongiques et antitumeur, respectivement dans le domaine de la chimie, biologique, médicinale et pharmaceutique. Certains dérivés bases de Schiff sont aussi utilisés dans des domaines industriels comme inhibiteurs de corrosion **[8-15]**.

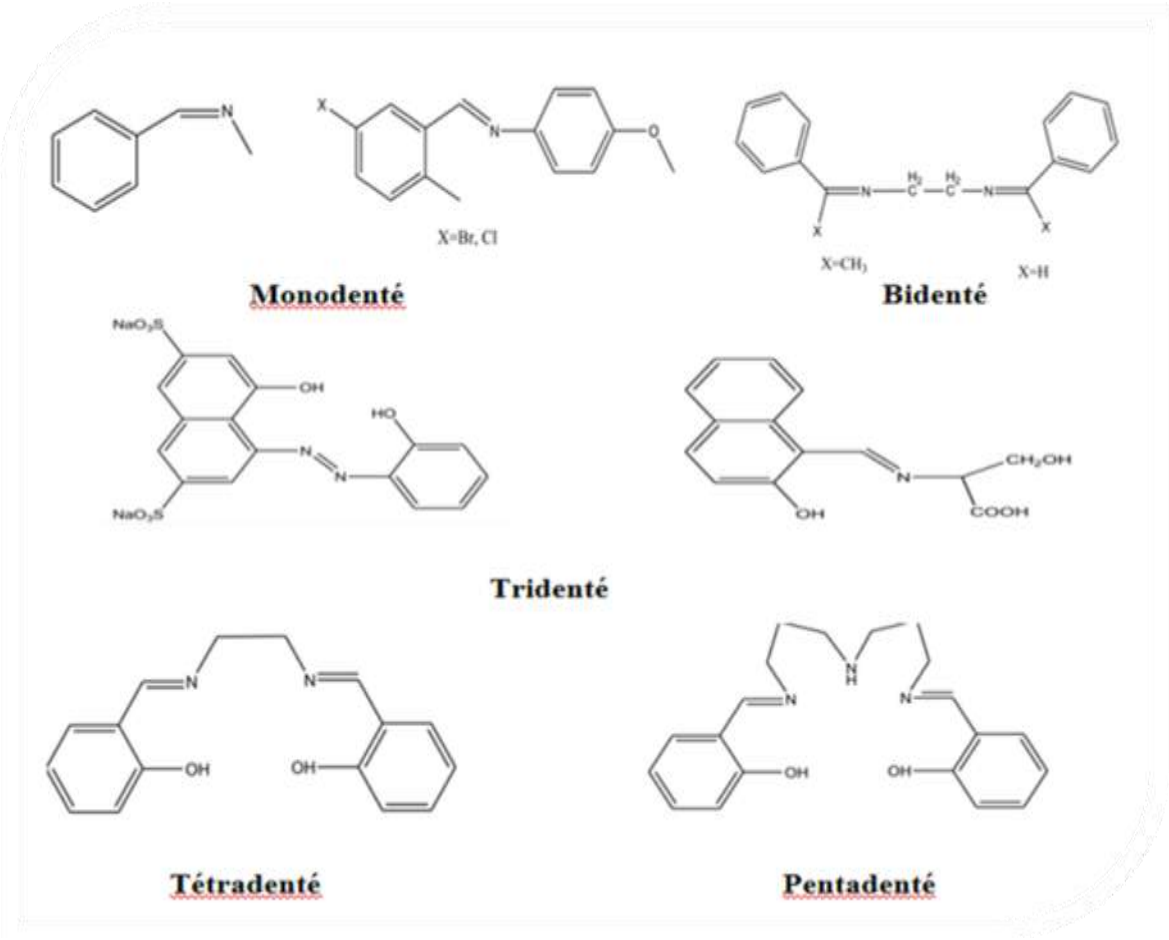


Schéma I.2: Classement des bases de Schiff.

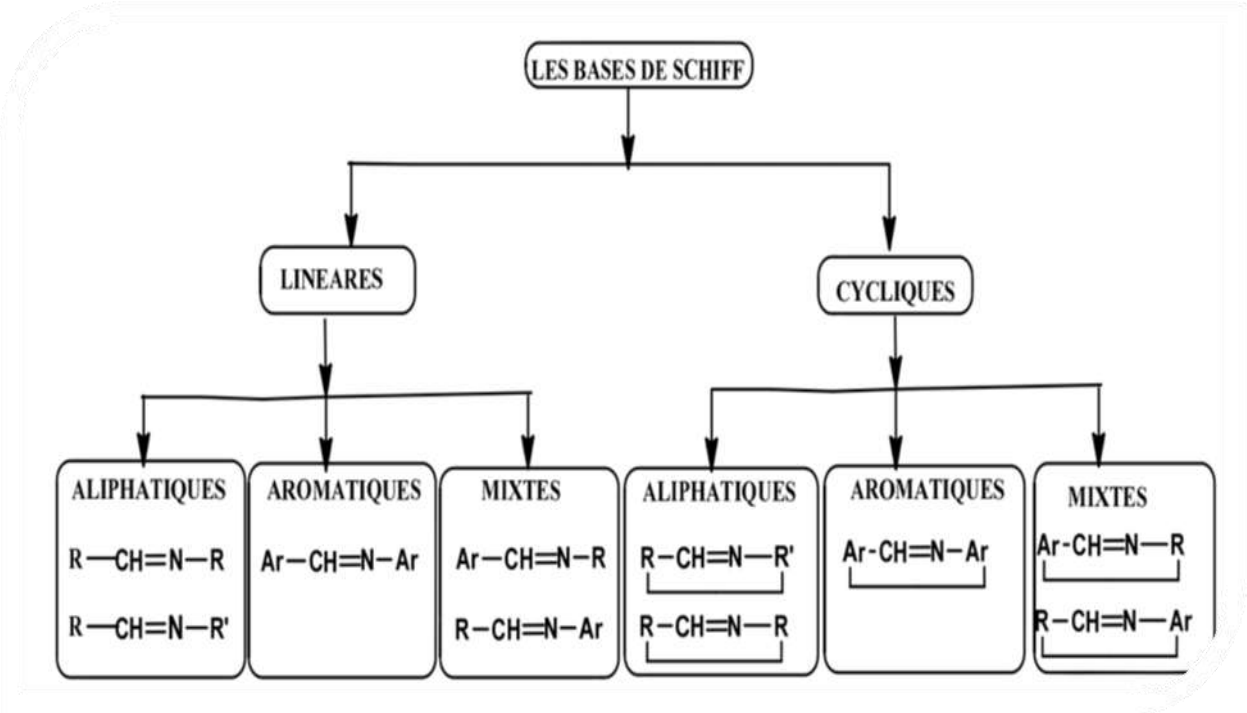


Schéma I.3: Classification des bases de Schiff proposée (R: groupement aliphatique et Ar: groupement aromatique).

Les bases de Schiff linéaires aliphatique de formule générale **R—CH=N—R'** possèdent une basicité relativement élevée. Ces composés s'avèrent les moins stables, du fait de la facilité à contracter les réactions d'hydrolyse. La présence des noyaux aromatiques pour les bases de Schiff linéaires aromatique **Ar—CH=N—Ar** a pour effet de diminuer la basicité du système, mais lui confère par ailleurs une plus grande stabilité. En plus, la présence d'un groupement hydroxyle phénolique induit une stabilité supplémentaire dans le système par établissement de liaisons intramoléculaires.

Les bases de Schiff tétradentates aromatiques dont les plus étudiées dans la littérature sont connues sous le nom de Salens (dérivé du salicylaldéhyde) ont une stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui encage parfaitement l'ion métallique **[16-18]**. Ces composés peuvent former des complexes stables avec différents cations métalliques.

I.6.2. Synthèse des ligands tétradentates et leurs complexes

Les premiers complexes bases de Schiff tétradentates de type salen ont été synthétisés en 1933 par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec une mole d'éthylènediamine en présence de différents sels métalliques en une seule étape **[19].** Plus tard, il est devenu plus commun de synthétiser et d'isoler dans un premier temps le ligand salen puis le cordiner avec le sel métallique désiré. Ces ligands sont préparés en une étape par condensation de deux équivalents de dérivé salicylaldéhyde avec un équivalent de diamine, le plus souvent dans un solvant protique polaire (méthanol ou éthanol) pour former les deux imines et libérer deux molécules d'eau (Schéma I.4) **[17]**.

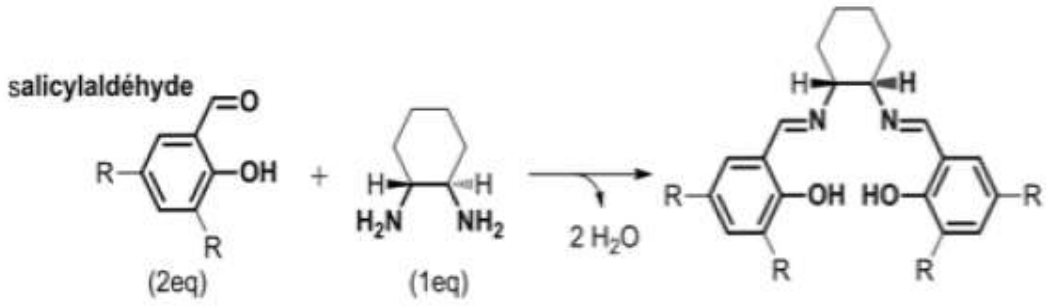


Schéma I.4: Schéma de réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine **[17]**.

Ils sont souvent isolés directement de la solution de réaction par précipitation avec des rendements quasi quantitatifs. Des versions chirales de ces ligands peuvent être préparées par exemple en utilisant des diamines chirales faisant office de pont. Les ligands N_2O_2 ont été décrits avec différents substituant en position ortho ou para des fonctions phénol.

Les complexes métalliques de ligands salen sont préparés facilement à partir d'une large variété de sels métalliques de métaux de transition de la première et de la deuxième ligne du tableau périodique ainsi qu'avec d'autres métaux. Habituellement, la réaction de complexation du ligand avec le sel métallique est réalisée dans un solvant organique de type alcool. Lorsque le complexe est soluble dans les solvants organiques, l' excès du sel métallique utilisé pour favoriser la réaction, peut être extrait par lavage. Les complexes métalliques sont purifiés par recristallisation et parfois par chromatographie (Schéma I.5) **[20].** La plupart des complexes sont solides de couleurs vives et variée dépendant du métal utilisé.

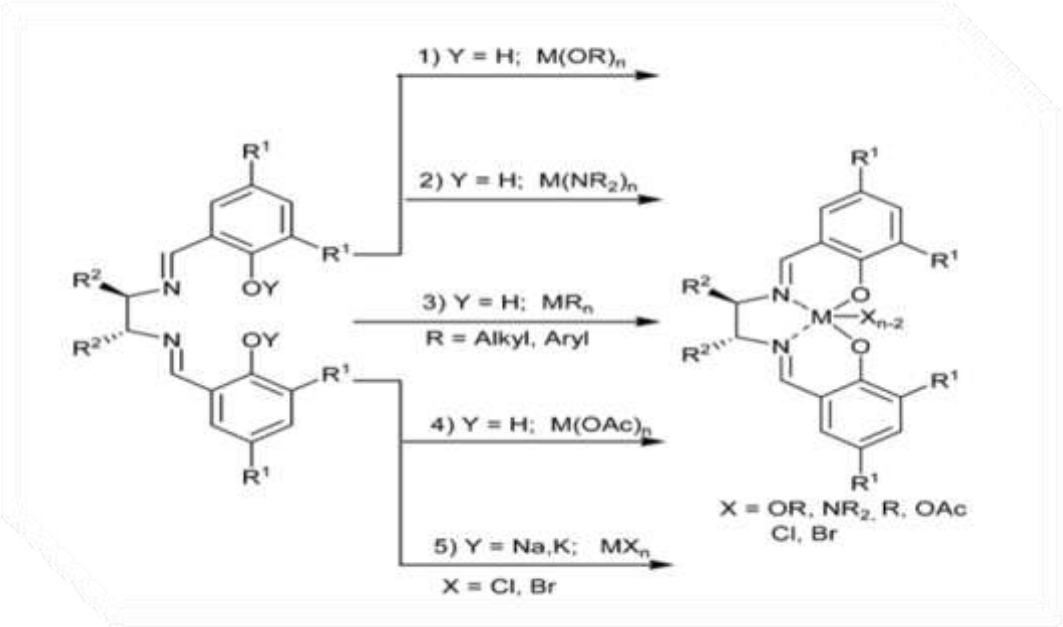


Schéma I.5: Schéma de synthèse d'un exemple de complexes salen **[20].**

La synthèse des complexes salen est aisément modulable ce qui permet par exemple de faire varier l'encombrement stérique ou les propriétés électroniques de ces ligands en modifiant le contre-ion (lorsque les complexes résultants ne sont pas neutres), la nature du pont ou encore la fonctionnalisation du salicylaldéhyde. Ce type de ligand permet donc d'accéder facilement à un très grand nombre de structures différentes ce qui a certainement contribué au succès de cette classe de ligands.

Y. Scharma et coll. [21] ont synthétisés et caractérisés par des techniques spectroscopiques un ligand base de Schiff tétradentate le bis (2,5-dihydroxyacétophénone) éthylendiamine et ses complexes de cuivre(II) monomériques et dimériques. L'analyse par spectroscopie ultraviolet et visible a montré qu' une bande d'absorption du complexe située entre 500 et 600nm caractérise la transition des électrons

d'orbitales d-d. Tandis que la coordination du Cu(II) aux sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand est prouvée par la spectroscopie infrarouge (IR). Une géométrie tétraédrique et octaédrique de Cu(II) pour les deux structures respectivement a été proposée (Schéma I.6).

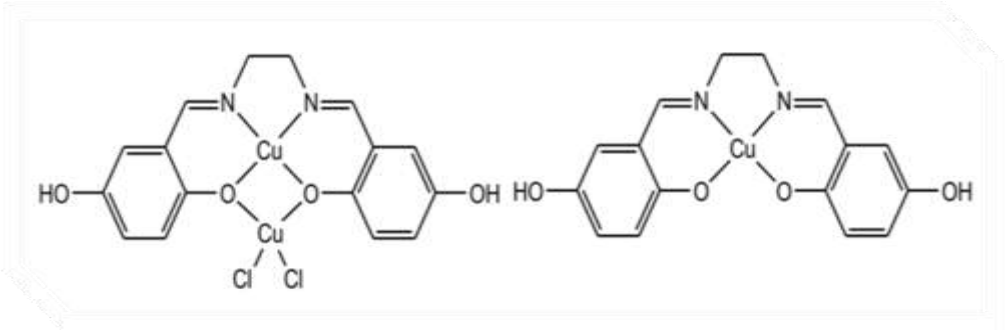


Schéma I.6: Complexes de cuivre(II) avec le ligand base de Schiff tétradentate **[21]**.

Trois nouveaux complexes du cuivre(II), zinc(II) et de nickel(II) ont été préparés en 1999 par **T. Jeewoth et coll**. **[22],** avec les base de Schiff (DAPY)-(SalH), DAPY-(SalH)2, DAPY-(4-OHBenz) et DAPY-(4-NO 2 Benz) selon la littérature **[23, 24].** Un ligand base de Schiff mixte a été identifié. Les complexes métalliques correspondants ont été caractérisés et identifiés par les différentes techniques spectrales usuelles. Les structures proposées de tous les complexes métalliques sont représentées sur le schéma (I.7). Ces bases de Schiff et certains de leur complexes métalliques présentent des propriétés antibactériennes.

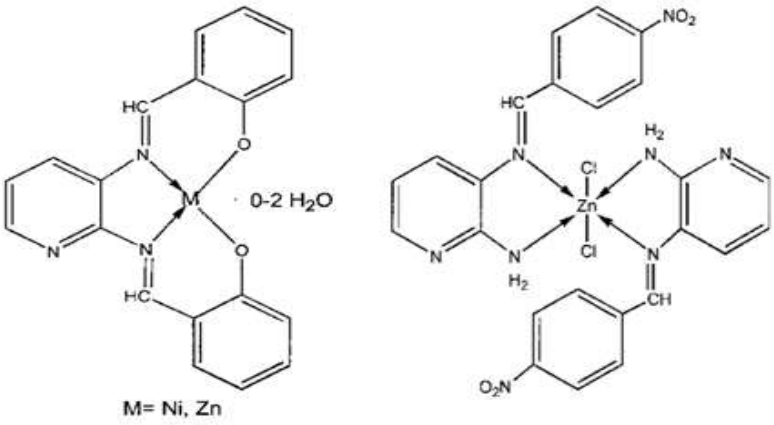


Schéma I.7: Structures proposées pour les complexes **[22]**.

De leur coté**, L.K.W. Henri et coll. [25]** ont préparés un ligand tétradentate de type base de Schiff à pont pyridinique et ses complexes métalliques de cuivre, de nickel, de zinc et de fer par condensation de 2-3 diaminopyridine (DAPY) avec l'ortho-vanillin (ValH) (2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) (Schéma I.8). Ce ligand est de structure similaire à celle

de la base de Schiff tétradentate que nous étudions à la seule différence que le groupement méthoxy est en position ortho. L'analyse élémentaire, la spectroscopie IR et ^{1}H-RMN du ligand et ses complexes ont permis la caractérisation et l'identification de ces composés.

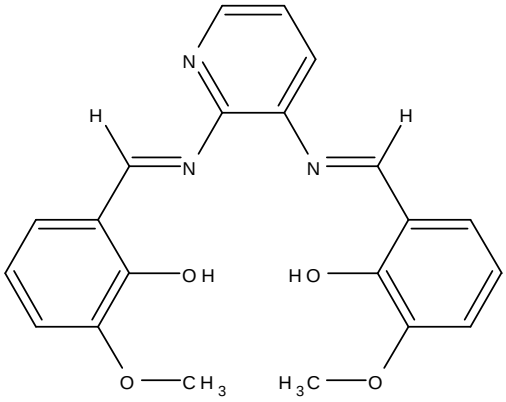


Schéma I.8: Structure proposée de ligand base de Schiff DAPY-(ValH)$_2$**[25].**

A. Anthonysamy et S. Balasubramanian [26] ont obtenus dans l'acétonitrile trois nouveaux ligands bases de Schiff de type salen tétradentates à sites donneurs N_2O_2 (H_2 MABCE, H_2 MABCP, et H_2 MABCT) sous forme de cristaux jaunes verdâtre après 5 jours d'évaporation. Les complexes de nickel obtenus à partir de ces ligands sont schématisés ci-dessous (Schéma I. 9).

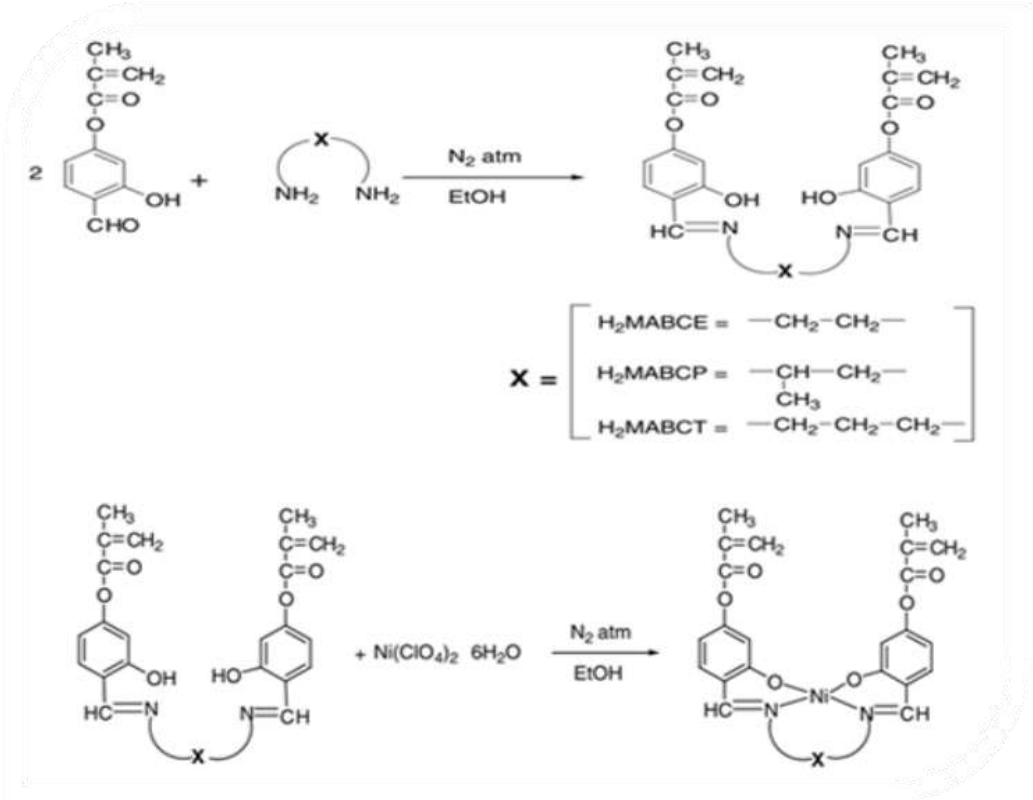


Schéma I.9: Mécanisme réactionnel de la synthèse des complexes de nickel **[26]**.

Les spectres infrarouges des complexes de nickel (Ni(II)) confirment la coordination. En effet, la bande observée dans la région de 1610-1620cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison (C=N) présente un déplacement typique négatif d'environ 10-15cm^{-1} par rapport aux ligands libres. Aussi l'absence de la fréquence 3300-3400cm^{-1} de l'OH phénolique est due à la déprotonation de l'oxygène phénolique. Ce qui implique la coordination avec l'ion métallique. Une stabilité thermique de ces complexes est prouvée par les études thermogravimétries ATG et DTG réalisées dans la plage de température 35-400°C. Ceci indique l'absence de molécule d'eau dans les structures des complexes étudiés. La première étape de décomposition se produite à 290-300°C avec une perte de poids de 43% est attribuée à l'élimination partielle du ligand 2-hydroxy-4-méthacryloyloxy benzaldéhyde. La seconde observée à 390-395°C avec une perte de poids de 15% peut être due à la perte du fragment de diamine aliphatique. Il est proposé qu'un oxyde métallique stable soit formé comme produit de décomposition final.

J.N. LIU et coll. [27] ont synthétisés une série de complexes de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) et Cd(II), en utilisant deux ligands tétradentates, N,N-bis[4-(benzeneazo) salicylaldehyde]-o-phenylenediamine (H_2L) et N,N'-bis[4-(benzeneazo) salicylaldehyde] ethylenediamine (H_2L') (Schéma I.10).

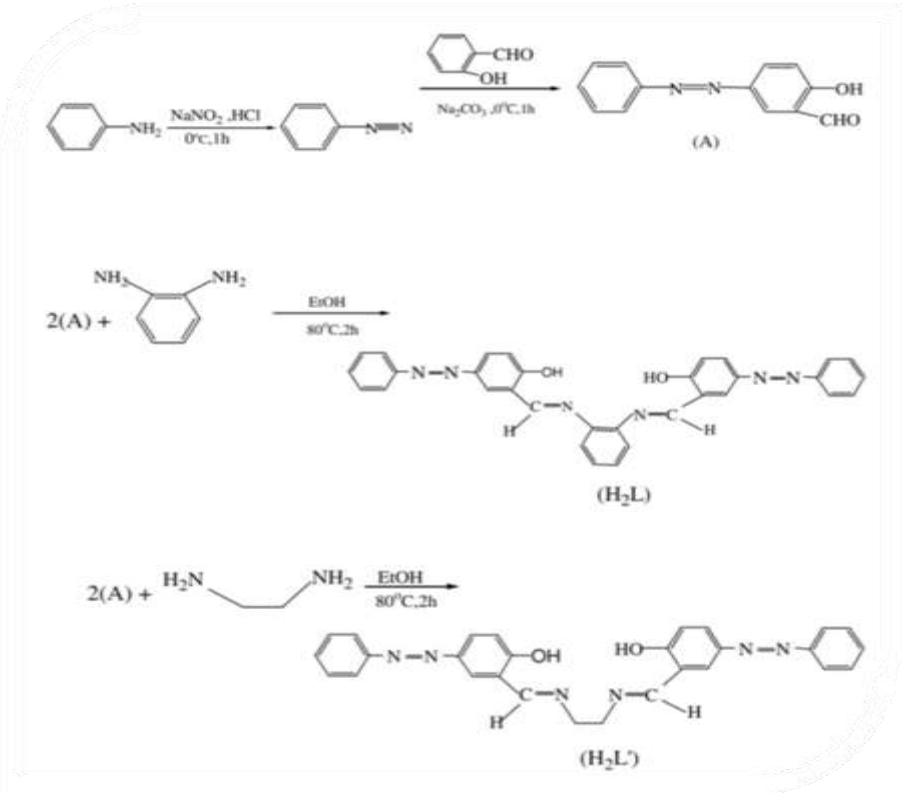


Schéma I.10: Schéma réactionnel de la synthèse des ligands **[27].**

Les résultats suggèrent que les métaux Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) et Cd(II) sont liés au ligand par l'intermédiaire des atomes d'oxygènes phénoliques et des atomes d'azote de la fonction imine (Schéma I.11).

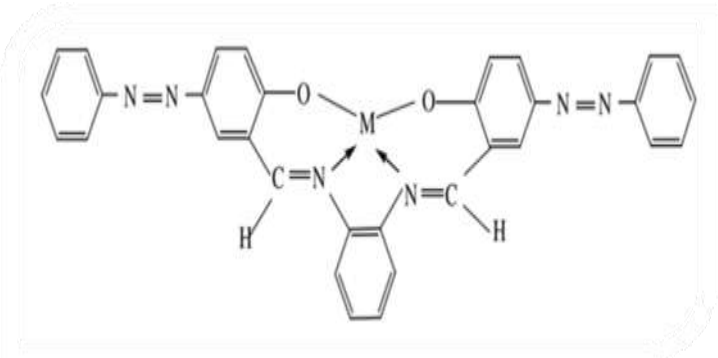
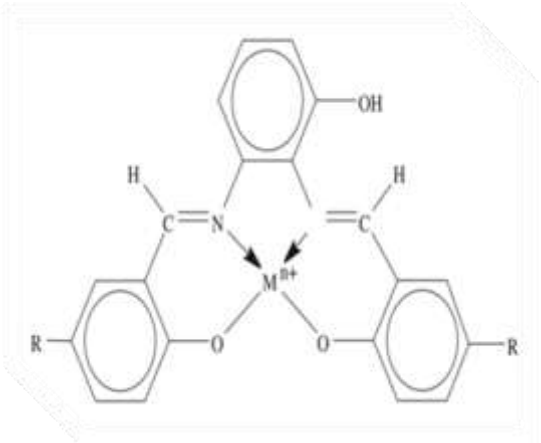


Schéma I.11: Représentation structurale des complexes avec H_2L.
M = Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) et Cd(II) **[27]**.

A. Ourari et coll. [28] ont étudié la synthétise et la caractérisation par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques une série de complexes de cuivre(II), de nickel(II) et de manganèse(II) avec deux ligands de type bases de Schiff tétradentate H_2L_1 et H_2L_2 (Schéma I.12). Les complexes Mn(III) (cationiques) et Ni(II) (neutres) sont des espèces planes carrées. Dans le cas des composés Mn^{3+}, une charge positive reste et l'ion chlorure est situé en dehors de la structure de complexe. Dans les complexes de cuivre, l'ion métallique présente une géométrie octaédrique déformée avec les deux ligands dans un plan et deux molécules H_2O le long de l'axe z du complexe. Dans le complexe Cu (II), l'ion cuivre présente une géométrie plane carrée.



M: Mn (n=3 avec Cl^-), Ni et Cu (n=2) avec Cl^-

Schéma I.12: Structures proposées pour les complexes, R = H (H_2L_1)
R = Br (H_2L_2) **[28]**.

Le comportement électrochimique de ces composés a été suivi par voltamétrie cyclique, dans l'acétonitrile. La voltamétrie cyclique a montré des vagues irréversibles pour les deux ligands. Dans les mêmes conditions expérimentales, les complexes présentaient principalement des systèmes irréversibles pour les couples redox Ni(II)/Ni(0) et Cu(II)/Cu(0), tandis que les propriétés oxydoréductrices des complexes de manganèse(III) offrent un système quasi-réversibles du couple rédox Mn(III)/(MnII) relatifs à la réduction du Mn(III) → Mn(II) et à l'oxydation du Mn(II) → Mn(III). Les applications de ces composés sont très importantes dans plusieurs domaines, telles que la modification des monomères (pyrrole, thiophène, etc.), des polymères utilisés pour la construction d'électrodes modifiées et pour l'électrocatalyse ou principalement l'électro-analyse.

En 2008 cet auteur et collaborateurs **[29]** ont poursuivi les recherches en étudiant la complexation des ligands précédents avec d'autres métaux de transition. Les complexes de Fe(III)ClL1, Fe(III)ClL2, Co(II)L1 et Co(II)L2 ont été identifiés à l'aide des méthodes physico-chimiques d'analyse: IR, UV-VIS, ^{1}H-RMN, SM et l'analyse élémentaire. La voltamétrie cyclique dans le solvant diméthylformamide (DMF) a montré des vagues irréversibles pour les deux ligands. Dans les mêmes conditions expérimentales, aussi le Fe(III)ClL1 a présenté un couple redox réversible Fe(III)/Fe(II) alors que les trois autres complexes présentaient des systèmes quasi-réversibles.

Un nouveau ligand base de Schiff tétradentate (NNOO) non symétrique de pont pyridine N, N'-bis (5-bromosalicy-lidene) 2,3-diaminopyridine) et son complexe de zinc ont été préparés par **K. Ouari et coll. [30].** Des cristaux jaunes du complexe de zinc ont été identifiés par cristallographie RX. Le complexe de zinc adopte une géométrie pyramidale carrée déformée. Les quatre sites de coordination dans le plan sont occupés par la fraction de salen et la cinquième par l'atome d'azote d'une molécule de pyridine du solvant de cristallisation (Schéma I.13).

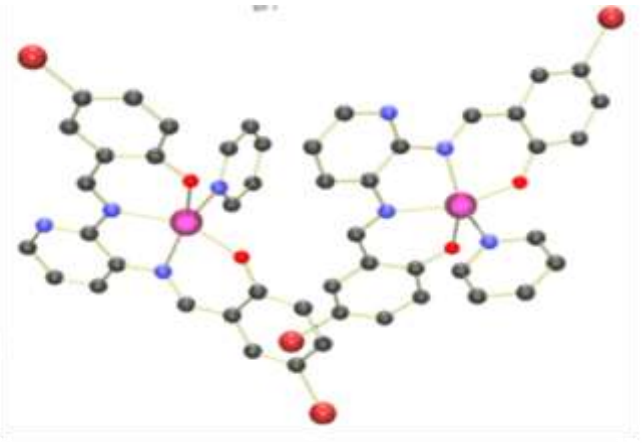


Schéma I.13: Structure moléculaire du complexe du zinc **[30]**.

En 2011, **M.H. Habibi et coll. [31]** ont synthétisés des complexes de cuivre(II) et de nickel(II) (**1-3**) par deux ligands bases de Schiff tétradentates: [N,N'-bis(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene) propane-1,3-diamine] (HOMeSalpn) et [N,N'-bis(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene) propane - 1, 2-diamine] (HOMeSalpr) (Schéma I.14).

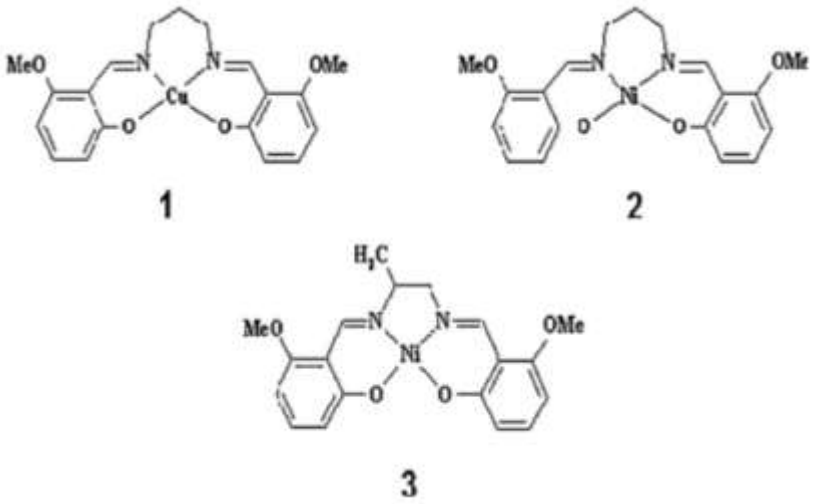


Schéma I.14: Structures des trois complexes **(1-3) [31].**

Les trois complexes ont été synthétisés et caractérisés. Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de déterminer la structure moléculaire de ces complexes.

De leur coté, **M. ASADI et coll. [32]** ont synthétisés des nouveaux ligands non symétriques de type base de Schiff tétradente et leurs complexe binucléaire de Ni(II), Cu(II) et Zn(II)). Les ligands sont obtenus par une réaction de condensation de 3,4-diaminobenzophénone avec les dérivés de salicylaldéhyde, tels que le [3,4-bis (((2-hydroxy-4-méthoxyphényl) méthylène) amino) phényl] phénylméthanone (L_1), [3,4-bis (((2-hydroxy-5-méthoxyphényl) méthylène) amino) phényl] phénylméthanone (L_2), [3,4-bis (((5-bromo-2-hydroxyphenyl) méthylène) amino) phényl] phénylméthanone (L_3) , [3,4-bis (((2-hydroxy-5-Nitrophényl) méthylène) amino) phényl] phénylméthanone (L_4) et [3,4-bis (((2-hydroxy-3-méthoxyphényl) méthylène) amino) phenyl] phénylméthanone (L_5) (Schéma I.15).

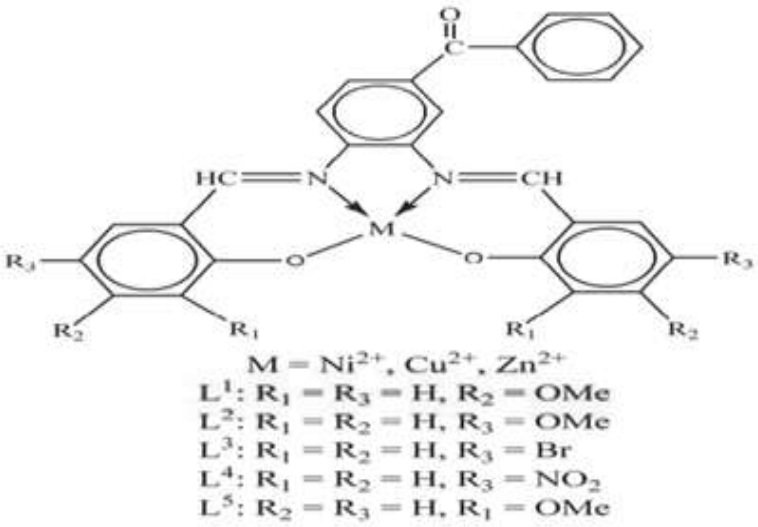


Schéma I.15: Représentation structurale des complexes de bases de Schiff.

M = Cu(II), Ni(II) et Zn(II) **[32]**.

Ces composés sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques et les constantes de formation thermodynamiques, K_f ont été déterminées par spectrophotométrie à 25°C dans le diméthylformamide (DMF). La constante de formation des complexes suit la séquence: Ni(II)>Cu(II)> Zn(II). La présence du groupement donneur d'électron méthoxy (OMe) et sa position affecte la constante de formation de ces produits. A titre d'exemple la tendance de former des complexes de Zinc est plus forte dans le cas ou le méthoxy est en position 4 que dans le cas ou il est en position 3 puis en dernier en position 5 (5-OMe (L_2) <3-OMe (L_5) <4-OMe (L_1)). Tandis que les groupements fonctionnels électro-attracteurs Br et NO_2 (L_3 et L_4) donnent des complexes de constantes de formation faibles.

Une série de nouveaux complexes de métaux de transition (Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec une nouvelle base de Schiff tétradetate N_2O_2 N,N'-bis (2-hydroxybenzylidene)-1,1-diaminoethane (H_2BHBDAE) (Schéma I.16) a été préparée en 2013 par **R.A.A. Ammar et A.M.A. Alaghaz [33**]. Les complexes du ligand H $_2$BHBDAE sont considérés comme des non-électrolytes. Les structures de ligand H_2BHBDAE et ces complexes sont confirmées par les analyses élémentaires, IR, ^{1}H-RMN, conductance molaire, moment magnétique, UV- VIS, masse, ESR et données d'analyse thermique. Le ligand H_2BHBDAE se comporte comme un ligand tétradenté base de Schiff avec deux sites N_2O_2 coordonnant les ions métalliques par l'intermédiaire du groupement azométhine N et les deux fonctions phénol-O (Schéma I.16). Les complexes du ligand H_2BHBDAE sont considérés comme des non-électrolytes.

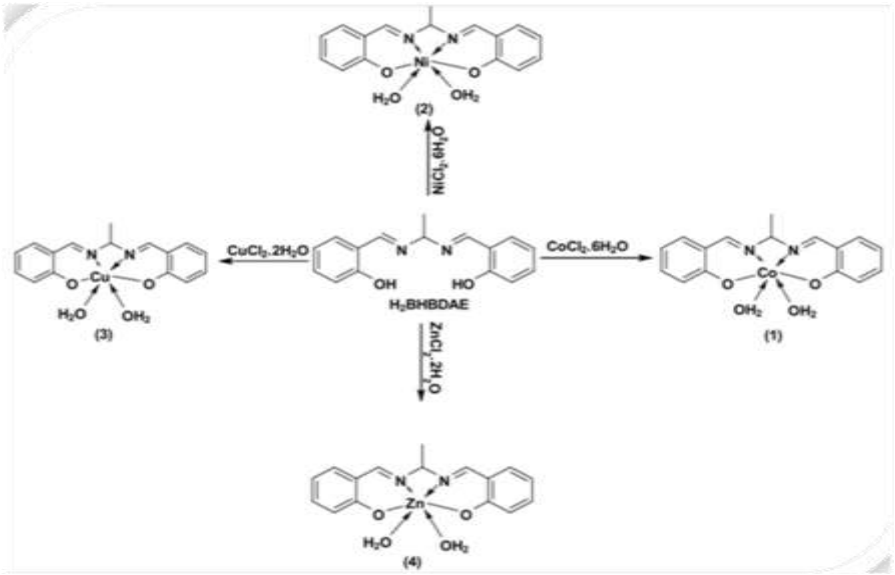


Schéma I.16: Schéma de synthèse des complexes métalliques de H_2 BHBDAE M: Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) **[33].**

En 2014 **A. Ourari et coll. [34]** ont synthétisés un ligand base de Schiff tétradentate selon trois étapes consécutives. La première étape conduit au composé (1a) obtenu par une réaction entre un mélange d'acide chlorhydrique-formaldéhyde et le 2'-hydroxyacétophénone, et la seconde au composé (2b) préparé par la réaction de 5'-chlorométhyl-2'-hydroxyacétophénone (1a) avec le N-méthylaniline, en présence de bicarbonate de sodium dans le tétrahydrofurane. La troisième étape consiste à la préparation du ligand base de Schiff tétradentate le N,N-bis(5-(N,N-méthylphénylaminométhyl)méthylsalicylidyne)1,2-diaminoéthane par la réaction de 5 '- (N-méthyl-N-phénylaminométhyl) -2'-hydroxyacétophénone (2b) avec une quantité stœchiométrique d'éthylènediamine dans l'éthanol absolu. Le mélange de ce dernier avec une quantité stœchiométrique d'acétate de tétrahydrate de métal (II) dans l'éthanol absolu à reflux et sous atmosphère d'azote donne les composés de coordination de nickel (II), de cuivre (II) et de manganèse (II) (Schéma I.17).

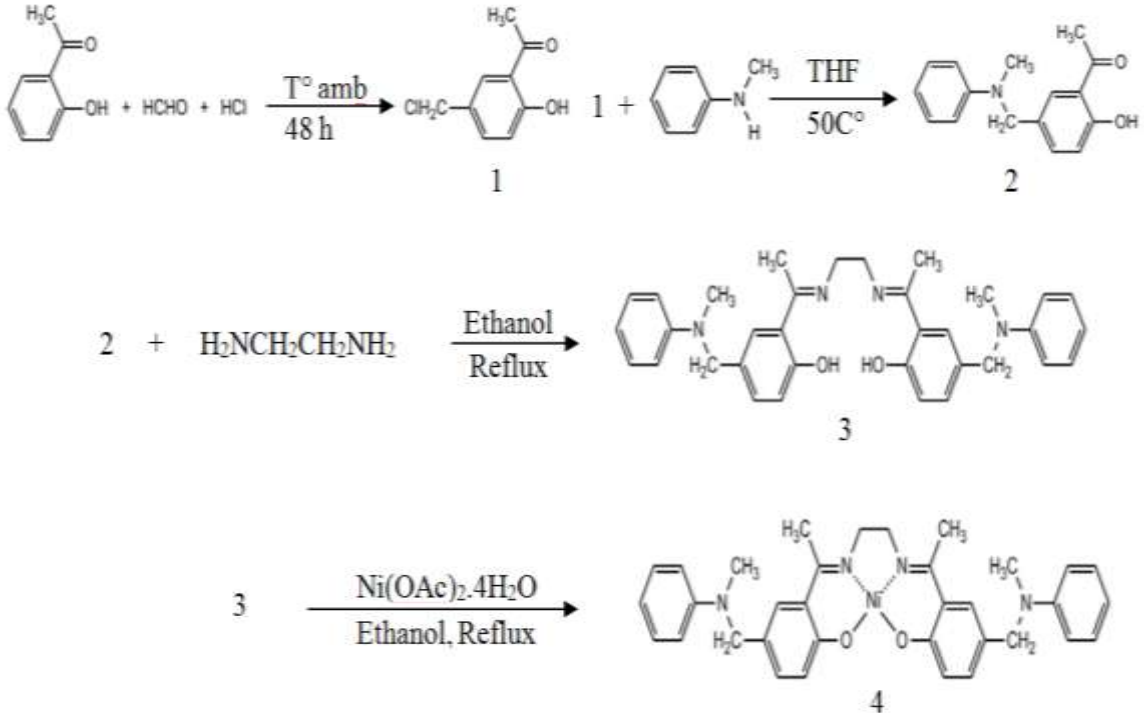


Schéma I.17: Schéma réactionnel de la préparation du ligand et son complexe de nickel **[34]**.

Le ligand base de Schiff (1) possédant dans sa structure moléculaire une fraction aniline, qui pourrait être utilisée comme un monomère électropolymérisable pour fabriquer des électrodes modifiées en surface. En outre, le complexe de nickel (II) (4) de ce monomère a été caractérisé et étudié son comportement électrochimique par voltamètrie cyclique. Le complexe de nickel (I) électrogénéré correspondant a été montré pour catalyser la réduction du 1-iodooctane. Les films formés de manière anodique de ce complexe de nickel pouvant être efficaces pour la réduction électronique des halogénures d'alkyle. Enfin, le nouveau ligand pourrait être utilisé pour la préparation d'autres complexes de métaux de transition. Ainsi ces complexes peuvent être exploités comme des électrodes en phase solide (électrodes modifiées) pour une catalyse hétérogène, une électrocatalyse, une analyse, comme des capteurs ou des biocapteurs.

I.7. Synthèse bibliographique sur les propriétés électrochimiques des complexes dérivés du salicylaldéhyde

Les complexes des bases de Schiff ont été largement étudiés notamment leur réactivité électrochimique. On note que le comportement des ligands et des complexes correspondant est fortement lié au milieu d'étude, la nature de l'électrode de travail et la

structure chimique des composés étudiés. La nature des systèmes redox et la cinétique de transfert de charge est fonction du type des substituants du salen. Nous rappelons dans ce qui suit quelques travaux sur les caractéristiques électrochimiques des complexes des métaux de transition Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec les bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde.

I.7.1. Complexes de manganèse

L'ion manganèse adopte généralement des degrés d'oxydation +II, +III et +IV dont le degré +III est le plus stable. Les propriétés oxydoréductrices des complexes de manganèse(III) salen montrent que le système électrochimique du couple rédox Mn(III)/Mn(II) est quasi-réversible **[35]**. L'étude du comportement électrochimique des complexes de Mn(III) (Schéma I.12) **[28]** montre un couple rédox Mn(III)ClL/Mn(II)ClL quasi réversible contrôlé par la diffusion dans les deux cas. Une série des complexes du manganèse mononucléaire (III) des formules [Mn(L)(X)(H_2O)] (1-13) et [Mn(L)(X)] (14-17) (X = ClO_4, F, Cl, Br, I, Ammonium thiocyanate (NCS)) , NaN_3 (N_3)), ont été dérivé par des bases Schiff du 5-bromosalicylaldéhyde avec différents types de diamine (1,2-diaminoéthane, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane et 1,4-diaminobutane) **[36]**. Ces complexes ont été caractérisés par la spectroscopie IR, la spectroscopie UV-Vis, la voltamétrie cyclique et la cristallographie aux rayons X. Les mesures électrochimiques réalisées **[36]** sur une série des complexes du manganèse révèlent un processus d'oxydoréduction réversible ou quasi réversible des couples Mn(III)/Mn(II) et Mn(IV)/Mn(III), avec des échanges monoélectroniques suivant les deux réactions:

$$[Mn^{III}LX] \underset{+e}{\rightleftharpoons} [Mn^{II}LX]^{-1}$$

(X = ClO_4 , F, Cl, Br, I, NCS, ou N_3)

$$[Mn^{III}LX] \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [Mn^{IV}LX]^{+1}$$

En 2009, **S. Majumder et coll. [37]** ont publiés un article concernant le comportement en oxydation des complexes de manganèse. Ils ont montré un pic réversible dû à un couple Mn(III)/Mn(II). De son coté **M.H. Habibi et coll. [38]** concluent après avoir étudié deux complexes mononucléaires de Mn(III), préparés par l'intermédiaire de la réaction de Mn(II) et des bases de Schiff dérivées du methoxybenzaldehyde : 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (complexe 1) et 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde avec 1,2-diaminopropane (complexe 2) que ces derniers présentent une seule vague quasi-

réversible du couple redox Mn(III)/Mn(II) (Figure I.1). La stabilité thermique de ces complexes a été déterminée par la TG et la DTG.

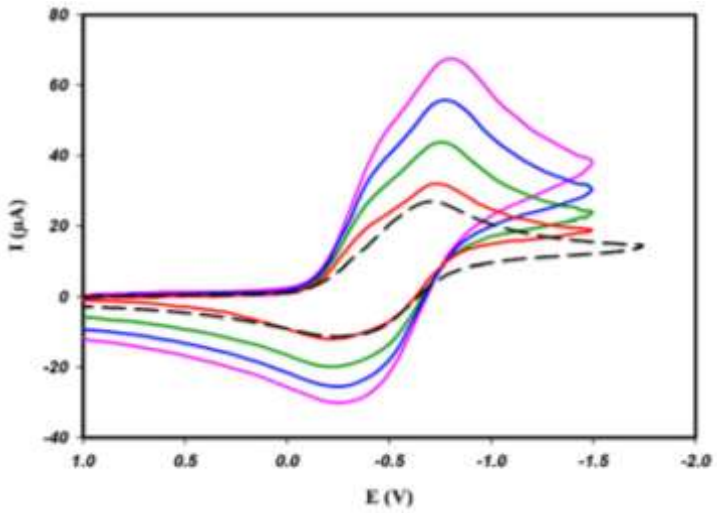


Figure I. 1: Voltampérogrammes cycliques pour les deux complexes de manganèse (3.10^{-3}M), (- - -): **(1)** et (——): **(2)** dans CH_3CN, à v=100mV/s **[38].**

I.7.2. Complexes de Nickel

Le nickel qui peut exister à l'état ionique aux degrés d'oxydation (+II) ou (+III). Au premier état d'oxydation, le métal étant paramagnétique donne des complexes de géométrie octaédrique alors que lorsqu'il est diamagnétique la structure de l'entité complexée est plan carré.

A. Anthonysamy et S. Balasubramanian ont analysé le comportement électrochimique de certains complexes de nickel(II) en milieu DMF **[26].** Les résultats sont résumés dans le tableau (I.1). Le processus d'oxydoréduction est monoélectronique quasi-réversible similaire à celui obtenu pour d'autres complexes Ni(II) salen **[39]**. Les valeurs $E_{1/2}$ pour les complexes diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Le processus de réduction des complexes Ni(II) se produit à des potentiels plus négatifs. La réduction de Ni^{2+} donne un cation Ni^{+} avec un environnement plan carré très déformé, qui n'est pas stabilisé par les ligands à chaîne ouverte **[40]**.

Tableaux I.1: Paramètres électrochimiques des complexes de nickel (Ni(II)) **[26,39]**.

	réduction cathodique Ni(II)/Ni(I)				**oxydation anodique Ni(III)/Ni(II)**			
Composés	**E_{pc}** (V/(Ag/AgCl))	**E_{pa}** (V/(Ag/AgCl))	**$E_{1/2}$** (V/(Ag/AgCl))	**ΔE**	**E_{pc}** (V/(Ag/AgCl))	**E_{pa}** (V/(Ag/AgCl))	**$E_{1/2}$** (V/(Ag/AgCl))	**ΔE**
[Ni(MABCE)]	-1.54	-1.46	-1.50	0.80	0.99	0.85	0.92	0.14
[Ni(MABCP)]	-1.57	-1.47	-1.53	0.10	0.98	0.84	0.91	0.14
[Ni(MABCT)]	-1.61	-1.50	-1.56	0.11	0.92	0.76	0.84	0.16
$[NiH_2L^{1a}]$ $(ClO_4)_2H_2O$	-1.00	-0.85	-0.92	0.15	0.35	0.20	0.27	0.15
$[NiH\,L^{1b}]$ $(ClO_4)_2{\cdot}H_2O$	-0.92	-0.75	-0.83	0.17	0.50	0.30	0.40	0. 20
$[NiH_2L^{1c}]$ $(ClO_4)_2{\cdot}H_2O$	-0.88	-0.70	-0.79	0.18	0.55	0.40	0.47	0.15
$[NiH_2L^{1d}]$ $(ClO_4)_2{\cdot}H2O$	-0.84	-0.70	-0.77	0.14	0.84	0.60	0.72	0.250

Plusieurs complexes de nickel (II) avec des ligands bases de Schiff tétradentate N_2O_2 (H_2L) (Schema I.18), ont été synthétisés par **C. Freire et coll.** [**41**]. Le comportement électrochimique du ces complexes et d'autre complexes de Ni(II) dérivés des ligands bases de Schiff du salicylaldéhyde et des diamines, N, N9-2-méthylpropane-2,3-diyl-bis (salicylidèneiminate) nickel(II) [Ni(saldMe)], N, N9-1,2-cyclohexyl-1,2-dyil-bis (salicylidèneiminate) nickel (II) ([Ni(salhd)] et le N, N9-2,3-diméthylbutane-2,3-diyl-bis (salicylidèneiminate) nickel (II) [Ni(saltMe)] [**42**], ont été étudiés par voltammétrie cyclique dans deux solvants le N, N'-diméthylformamide (DMF) et le dimethyl sulfoxide $(CH_3)_2SO$. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau (I.2).

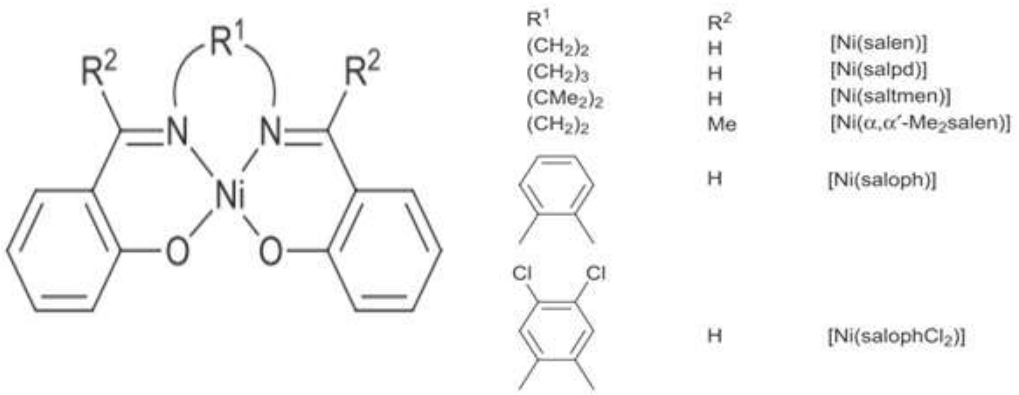


Schéma I.18: Structure des complexes du nickel **[41]**.

Tableaux I.2: Paramètres électrochimiques des complexes de nickel (Ni(II)) dans DMF et Me_2SO, à v=0.05V/s **[41, 42]**.

Composés	oxydation anodique Ni(III)/Ni(II) dans DMF				oxydation anodique Ni(III)/Ni(II) dans Me_2SO			
	E_{pa} (V/(Ag/AgCl)	E_{pc} (V/Ag/AgCl)	$E_{1/2}$ (V/Ag/AgCl)	ΔE (V)	E_{pa} (V/Ag/AgCl)	E_{pc} (V/Ag/AgCl)	$E_{1/2}$ (V/Ag/AgCl)	ΔE (V)
[Ni(salen)]	0.81	0.92	0.87	0.11	0.84	0.72	0.78	0.12
[Ni(salpd)]	-	0.85			0.73	-		
[Ni(saltmen)]	0.87	1.02	0.82	0.12	0.93	0.82	0.74 d	0.11
[Ni(α, α'-Me_2 salen)]	0.77	0.88	0.95	0.13	0.80	0.69	0.83	0.17
[Ni(saloph)]	0.88	1.01	0.97	0.12	0.91	0.75	0.88	0.19
[Ni(salophCl$_2$)]	0.91	1.03	0.94	0.16	0.97	0.79	0.88	0.11
[Ni(3,5-Cl_2 saloph)]	0.86	1.02	0.87	0.11	0.94	0.83	0.78	0.12
[Ni(salhd)]	0.87	0.78	0.83	0.08	0.77	0.69	0.73	0.08
[Ni(saldMe)]	0.85	0.78	0.82	0.07	0.76	0.70	0.73	0.06
[Ni(saltMe)]	0.94	0.84	0.89	0.10	0.89	0.75	0.82	0.14

Nouveaux complexes de différents métaux de transition formulés $[M(L)(H_2O)_2]Cl_2$ (M= Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) et $[Fe(L)(H_2O)_2]Cl_3$ (Schéma I.19)., ont été synthétisés et caractérisés par **E.M. Zayed et coll. [43].** Le ligand tétradentate (H_2L) utilisé pour la synthèse de ces complexes, est préparé par la condensation de propane-1,3-diamine avec le bis aldehyde. Les auteurs ont utilisés différentes méthodes de caractérisation: la conductivité molaire, l'analyse élémentaire et les méthodes spectroscopiques (IR, UV-VIS et RMN H^1, résonance de spin électronique (RSE) et la spectroscopie de masse). La stabilité thermique et la dégradation du ligand base de Schiff et ses complexes de métaux de transition ont été étudiées par la thermogravimétrie ATG. La conductibilité molaire dans la solution de DMF indique que tous les complexes sont des électrolytes. Les résultats ont prouvé que les complexes synthétisés ont montré une activité antimicrobienne plus élevée que celle de leur ligand base de Schiff.

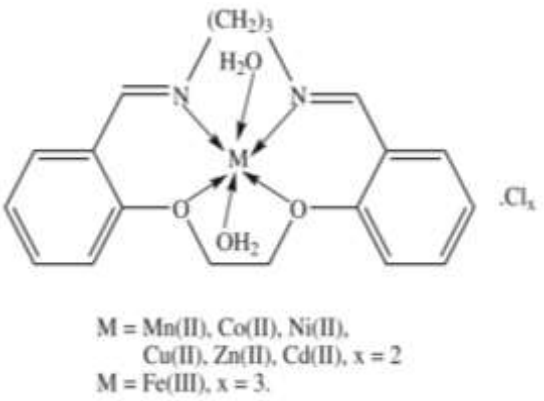


Schéma I.19: Structure des complexes du ligand tétradentate H_2L **[43]**.

I.7.3. Complexes de cuivre

Le cuivre existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0, +I et +II **[44].** Le Cu(I) est diamagnétique alors que le Cu(II) est paramagnétique. Les complexes adoptent généralement une géométrie plan carré ou une pyramide à base carrée. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédriques et tétraédriques. Le cuivre aux degrés d'oxydation I et II donnent de très nombreux complexes de coordination et d'intérêt biologique.

En 2011 des travaux menés par **M.H. Habibi et coll. [31]** sur le complexe de cuivre(II) [N,N'-bis(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene) propane-1,3-diamine] dans une solution d'acétonitrile et à différentes vitesses de balayage montrent la présence d'un pic de réduction à un potentiel $E_{pc} = -0.97$ V/(Ag/AgCl) et un pic de réoxydation à $E_{pa} = -0.8$V/ (Ag/AgCl) (Figure I.2). Ce système redox tend vers un système quasi-réversible due au couple Cu(II)/Cu(I) **[45].**

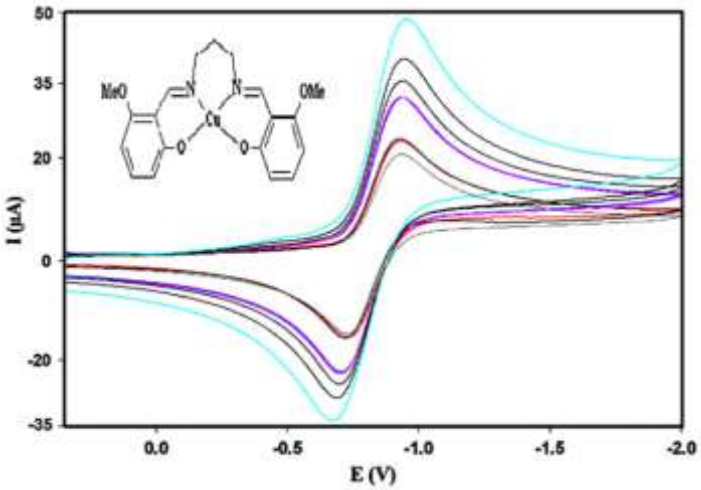


Figure I.2: Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre [N,N'-bis(2-hydroxy-6-methoxybenzylidene)propane-1,3-diamine] cuivre(II) (10^{-3}M) dans CH_3CN + 0.05M TBATBF **[31]**.

I. Yilmaz [46] a étudié le comportement électrochimique du complexe de Cu(II)[Cu(L)$_2$] par voltampérométrie cyclique (Figure I.3) dont L (N-(pyrene)-salicylaldimine) est un ligand fluorescent base de Schiff. L'étude cinétique du comportement électrochimique du couple redox Cu(II)/Cu(I) est effectuée dans une plage de potentiel allant de 300 à -800 V/(Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage de 0.025 à 0.50 Vs^{-1} dans une solution de DMSO et 0.1 M de TBAP. Dans ce cas, le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ = -0.54 V/Ag/AgCl est pratiquement invariable vis-à-vis des vitesses de balayage étudiées. Quant aux différences de potentiels |ΔE| = |Epc - Epa| variant entre 68–140 mV est supérieur à 60/n mV et augmente au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Donc le couple redox Cu(II)/Cu(I) converge vers un système quasi-réversible.

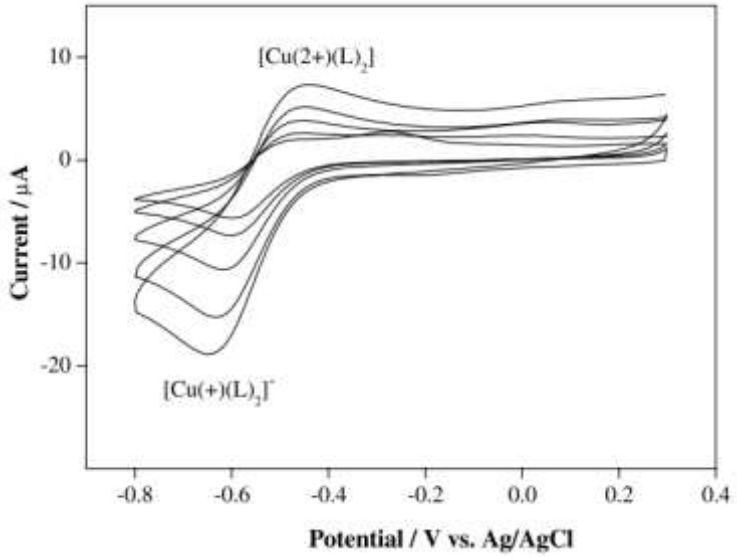


Figure I.3: Voltamogrammes cycliques (CV) du complexe [Cu(L)$_2$] dans DMSO+ 0,1 M TBAP, à différentes vitesses de balayage **[46].**

Le comportement électrochimique des complexes binucléaires de cuivre a été étudié par voltampérométrie cyclique **[47, 48]**. Ils ont constatés que ces composés présentent des systèmes redox quasi-réversibles avec des échanges monoélectroniques successifs.

Par la suite, **A. Ramachandraiah et coll. [49]** ont synthétisés et caractérisés des ligands tétradentates, 4,4'-bis(salicylidèneimino)diphénylméthane (sal-dadpmX) et leurs complexes de type: M2(sal-dadpmX)2 , ou X = H, CH_3 , OCH_3 , 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 et des complexes polynucléaires de géométrie octaédrique avec les cations métalliques Ni(II), Co(II) et dioxouranium(VI). Le comportement électrochimique du complexe Cu (II) (sal-dadpmX)2 (X = H, CH_3 , OCH_3 , Cl) a été étudié par voltampérométrie cyclique. Il est montré que les deux couples

redox: situés vers – 0,35V/ECS et + 0,45V/ECS sont attribués aux couples Cu(II)/Cu(I) et Cu(III)/Cu(II) respectivement.

I.7.4. Complexes de fer

Le fer peut exister aux états d'oxydation +II, +III voir (+IV) dans les complexes impliquant des ligands phénolates. Le degré d'oxydation le plus stable est le degré +III.

Les auteurs **C.R. Bhattacharjee et coll. [50]** ont préparé deux complexes de fer bases de Schiff (Schéma I.20).

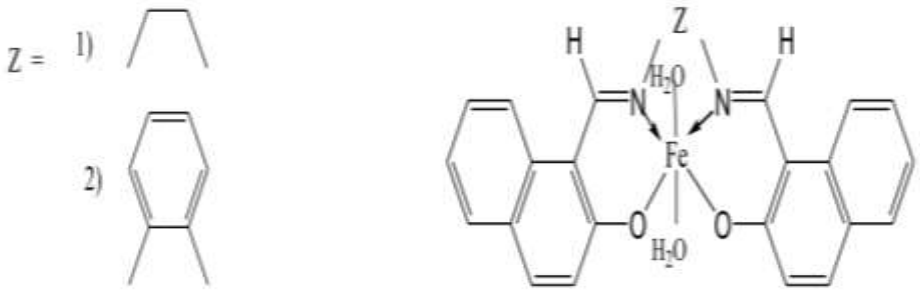


Schéma I.20: Structures globales des complexes de fer **[50].**

Les complexes montrent un système quasi-réversible correspondant au couple rédox Fe(III)/Fe(II) (Figure I.4).

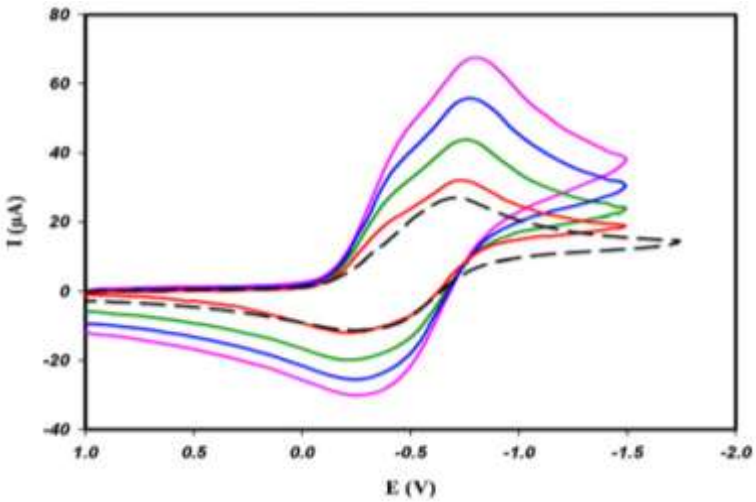


Figure I.4 : Voltamogrammes cycliques du complexe du fer dans DMSO + 0,1M TBAHFP **[50].**

Des nouveaux complexes bases de Schiff de fer, ont été préparées à partir de trois ligands (L_1 = N-salicylidene-arginine (sal-argH pour le complexe 1), L_2 = hydroxynaphthylidene-arginine (nap-argH pour le complexe 2) et L_3 = N-salicylidene-lysine (sal-lysH pour le complexe 3) par **M. S. Ameerunisha Begum et coll. [51].** L'étude par voltampérométrie cyclique des trois composés révèle que les complexes subissent un processus redox Fe(II)/Fe(III) quasi-réversible. Le complexe base de Schiff tétradentate Fe(III)ClL_1 présente un couple redox réversible Fe(III)/Fe(II). Tandis que le complexe (Fe(III)ClL_2 a montré des systèmes quasi-réversibles **[29].**

I.7.5. Complexes de cobalt

L'ion cobalt est communément rencontré dans son état d'oxydation (+II) paramagnétique et il est quelques fois diamagnétique à l'état (+III). Ces Etats d'oxydation sont stabilisés selon le type de géométrie de la molécule où ils sont liés (tétra ou héxa coordinés). Les complexes salen de cobalt sont largement étudiés pour leurs propriétés catalytiques. **K. J. Schenk et coll. [52]** ont synthétisé et caractérisé une série des complexes de cobalt (III) du type général $[Co(N_2O_2)(L_2)]^+$, $[Co^{III}(Me\text{-}salpn)(py)_2]PF_6$ (1)$^{\cdot}$, $[Co^{III}(Me\text{-}salpn)(3\text{-}Mepy)_2]PF_6$ (2), $[Co^{III}(Me\text{-}salpn)(1\text{-}MeIm)_2]PF_6$ (3), $[Co^{III}(Me\text{-}salbn)(4\text{-}Mepy)_2]$-$BPh_4$. 4-Mepy (4). $[Co^{III}(Me\text{-}salbn)(py)_2]BPh_4$ (5). Le comportement électrochimique de ces complexes est examiné par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile en présence de 0.1M de tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAH) à T = 293K. Chaque complexe possède deux étapes d'oxydation monoélectroniques. Les potentiels redox sont résumés dans le tableau (I.3). La réduction électrochimique de ces complexes indique que le premier processus de réduction correspondant à Co(III)/Co(II) est irréversible (ΔEp=650mV/ECS) (Figure I.5). Le complexe $[Co(Me\text{-}salbn)(py)_2]BPh_4$ montre un couple redox Co(II)/Co(I) réversible (Figure (I.5)) correspondant au processus électrochimique:

$$[Co(II)\,L] + e^- \longrightarrow [Co(I)\,L]^-. \qquad (1)$$

Tableau I.3: Potentiels redox des complexes de cobalt de Me-salpn et de Me-salbn (3.10^{-3}M) dans l'acétonitrile en présence de 0.1M de TBAP T = 293K. à une vitesse de balayage 100mV/s **[52].**

Complexes	E_{pc1} (V/ECS)	E_{pa1} (V/ECS)	E_{pc2} (V/ECS)	E_{pa2} (V/ECS)
$[Co(Me\text{-}salpn)(Py)_2]PF_6$ (avec un excès de py)	-0.553	0.152	-1.909	-1.773
$[Co(Me\text{-}salpn)(Py)_2]PF_6$ (dans la solution d'acétonitrile, stockée pour 48 h)	-0.778	0.190	-1.914	-1.776
$[Co(Me\text{-}salpn)(3\text{-}Mepy)_2]PF_6$ (avec l'excès de 3-Mepy)	-0.546	0.083	-1.899	-1.772
$[Co(Me\text{-}salpn)(3\text{-}Mepy)_2]PF_6$(dans la solution d'acétonitrile, stockée pour 48 h)	-0.677	0.158	-1.902	-1.775
$[Co(Me\text{-}salbn)(4\text{-}MePy)_2]B(Ph)_4$	-0.784	0.430	-1.884	-1.816
$[Co(Me\text{-}salbn)(Py)_2]B(Ph)_4$	-0.803	0.417	-1.807	-1.739

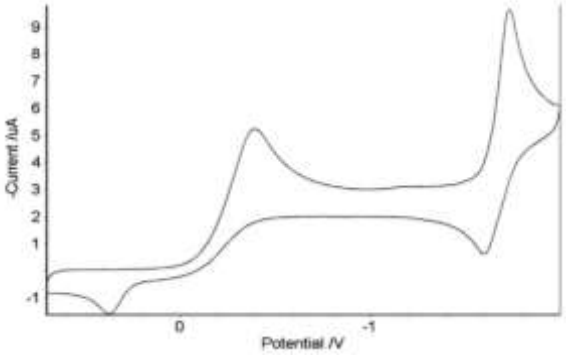


Figure I.5: Voltamogramme cyclique du complexe [Co (Me-salpn) $(py)_2$] PF6 ($2,9.10^{-3}$M) dans une solution d'acétonitrile à 293K. contenant 0,1M de TBAH et à v =100 mV/s **[52].**

L'étude électrochimique du complexe de cobalt $CoC_{18}H_{21}N_7S_2O_4$ montre la présence d'un couple redox Co(III)/Co(II), lié à un processus quasi réversible contrôlé par la diffusion **[53].**

Une série de complexes de cobalt(III) avec un nouveau ligand tétradentate non symétrique base de Schiff dont la formule générale est trans-[CoIII(L)(amine) $_2$]X{L^{2-} = pyrabza, et l'amine = N-methylimidazole (N-MeIm) (**1**), 3-methylpyridine (3-Mepy) (**2**), 4-methyl-pyridine (4-Mepy) (**3**), pyridine (py) (**4**), X = BPh_4^- }. Le comportement électrochimique de ces composés a été étudié à 25 ° C dans l'acétonitrile avec 0,1 M de TBAH sur une électrode de carbone vitreux sous une atmosphère inerte d'argon. A titre d'exemple le voltamogramme cyclique du complexe trans- [Co (pyrabza) $(N\text{-}MeIm)_2$] BPh_4 est représenté sur la figure I.6 **[54].**

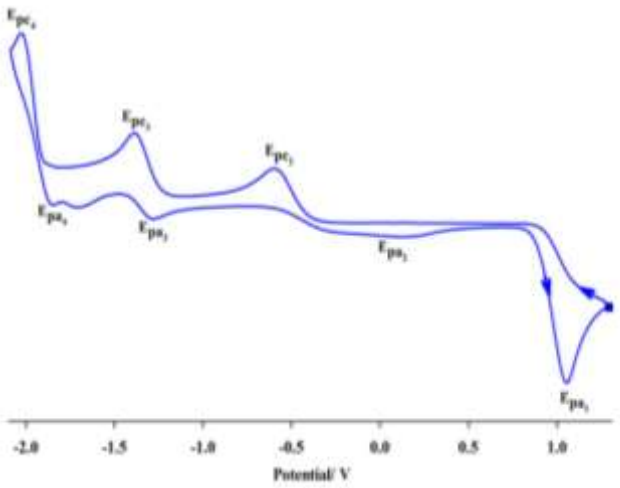


Figure I.6: Voltammogramme cyclique du complexe trans-[Co(pyrabza)(N-MeIm)$_2$]BPh$_4$ dans l'acétonitrile à 298 K, C = 2,1. 10 $^{-4}$M, v =100 mV/s**[54].**

Dans tous les cas, la première vague d'oxydation électrochimique observée dans la plage de potentiel de 0.80 à -0.89V/(ECS) est irréversible et elle est attribuée à l'oxydation des anneaux de benzène de BPh$_4$. La deuxième notée dans la plage de potentiel -0.44 à -0.79 V/ECS correspondant au couple redox Co(III)/Co(II) est irréversible (ΔEp=725 mV). La troisième vague de réduction observée de -1.53 à -1.59V/ECS est due à la réduction du couple redox Co(II)/Co(I).

En 2012**, P. Siega et coll. [55]** ont étudié le comportement électrochimique de trois nouveaux complexes de cobalt avec le ligand tétradentate {[Z-Tyr(3-Ac)-OMe]$_2$. Les voltamogrammes cycliques des complexes de Co(II) dans DMSO en présence de TEAP 0.1 M, (Figure I.7) montrent un couple redox quasi-réversible vers les potentiels plus positifs attribué au processus redox Co(II)/Co(III). Un autre couple redox mono-électronique réversible à des potentiels plus négatifs est attribué au processus redox Co(II)/Co(I). Les données électrochimiques pour les trois complexes de cobalt sont rapportées dans le tableau I.4. Les substituants donneurs d'électrons dans le ligand équatorial augmentent la densité d'électrons sur Co. Ainsi le potentiel de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives.

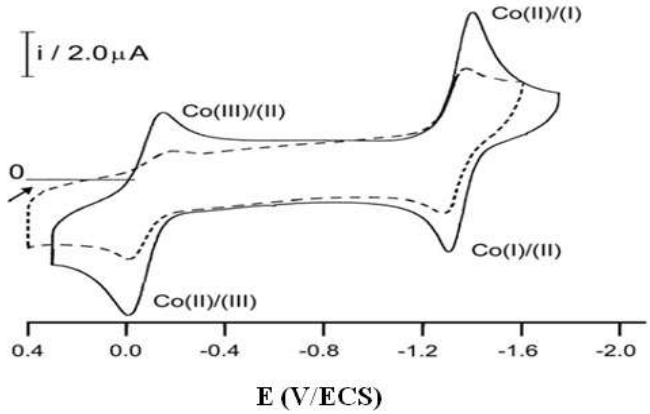


Figure I.7: Voltammogrammes cycliques des complexes de Co(II)(4,4',7,7' tmsalen) (----) et Co(II){[Z-Tyr(3-Ac)-OMe]$_2$ en} (─) dans DMSO/TEAP 0.1M à 298K, à v =100mV/s **[55].**

Tableau I.4: Potentiels redox des complexes de cobalt dans DMSO en présence de 0.1M de TEAP à 298K, à v=100 mV/s **[55].**

Complex	**E_{pc}(V/ECS Co(II)/Co(I)**	**E_{pa} (V/ECS Co(I)/Co(II)**	**$E_{1/2}$**	**E_{pc}(V/ECS Co(III)/Co(II)**	**E_{pa}(V/ECS Co(II)/Co(III)**	**$E_{1/2}$**
Co(II)(salen)	-1.252	-1.184	-1.218	-0.096	-0.002	-0.049
Co(II){[Z-Tyr(3-Ac)-OMe] 2 en}	-1.380	-1.315	-1.345	-0.20	-0.004	-0.100
Co(II)(4,4',7,7' tmsalen)	-1.404	-1.332	-1.368	-0.132	-0.034	-0.083

I.7.6. Complexe du Zinc

Le zinc existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 et +II. La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome de zinc ($3d^{10}$) ($4s^2$) permet la formation d'ions Zn^{2+} par perte des deux électrons ($4s^2$) et de 2 liaisons iono-covalentes (ZnO). Il est noté qu'aucun travail électrochimique mettant en jeu des complexes de zinc-base de Schiff dans des réactions d'oxydation de substrats organiques n'a été reporté dans la littérature. Il s'avère que, de tels travaux nécessitent un choix judicieux des électrodes de travail car les potentiels redox en dépendent.

De ce fait, **K. Ouari et coll. [56]** ont préparé et caractérisé un complexe de zinc (II) mononucléaire [Zn(II)L], L étant un ligand di anionique. Le comportement électrochimique de ce complexe a été étudié par voltamétrie cyclique sur deux électrodes (carbone vitreux et platine) dans le DMF et à une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure I.8). Il ont noté que le Zn(II) dans le complexe Zn(II)L n'est pas electroactif sur les deux électrodes . Ceci

s'explique probablement par la saturation de la sous-couche d à 10 électrons, par conséquent il est difficile d'arracher un électron dans les gammes de potentiels étudiées. Tous les processus redox observés sont uniquement centrés sur le ligand confirmant les résultats obtenus dans la littérature **[57]**.

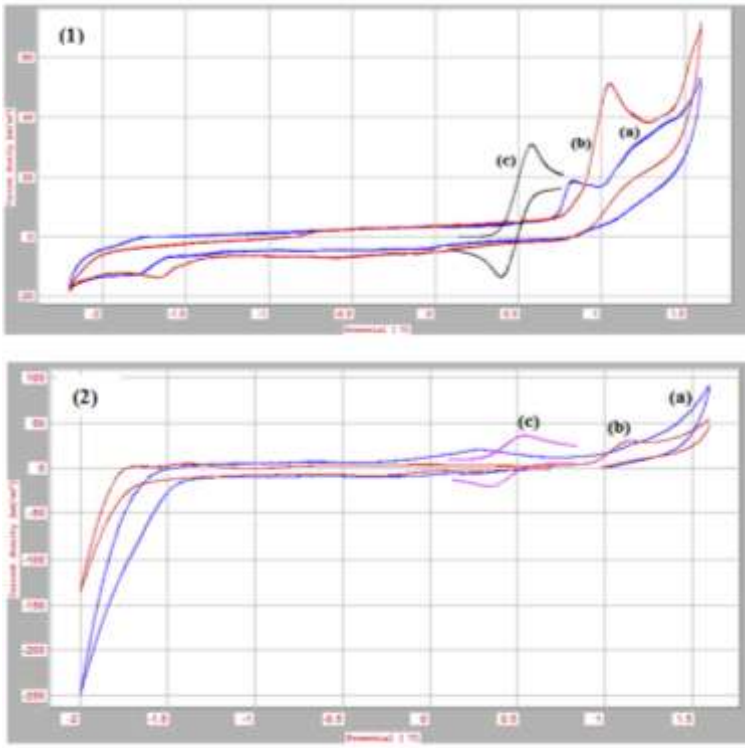


Figure I.8: Voltamogrammes cycliques du complexe Zn(II)Lbz (a), du ligand H_2L bz (b) et du Férrocène Fc/Fc^+ (c) dans une solution 0.1 M TBAP/DMF sur Pt **(1)** et sur CV **(2)** à v =100 mV/s **[56].**

I.8. Exemples d'applications des ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions en électro-catalyse

Cette partie est exclusivement consacrée aux deux domaines d'application des bases de Schiff tétradentates et leurs complexes des métaux de transition que nous avons touché dans ce travail à savoir l'utilisation de ces composés comme électrocatalyseurs des réactions d'oxydation de l'alcool benzylique et l'application comme inhibiteurs de corrosion en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton.

L'oxydation des alcools est l'une des transformations des groupements fonctionnels les plus importantes dans la synthèse organique. L'élaboration de nouvelles méthodes pour l'oxydation catalytique sélective des alcools en aldéhydes et cétones est un but important pour la synthèse chimique. Ainsi, nombreuses recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalityque de l'alcool benzylique. Divers systèmes pour l'oxydation catalytique des

alcools impliquant des métaux de transition comme catalyseurs sont rapportés dans la littérature.

En 2008, **M. Revenga-Parra et coll. [58]** ont préparé et étudié les propriétés électrochimiques des électrodes de carbone vitreux modifiées par un complexe de nickel électropolymérisable dans une solution alcaline. L'électropolymérisation du complexe de nickel(II) avec le ligand base de Schiff tétradentate le N, N'-bis (2,5-dihydroxy-benzylidene)-1,2-diaminobenzene (DHS-Ni(II)) donne des films électroactifs fortement adhérés à la surface de l'électrode. Dans la solution alcaline, l'électrode modifiée présente une réponse voltammétrique spécifique d'un couple rédox traduisant l'oxydation Ni(II) en Ni(III) dans le film immobilisé à la surface de l'électrode. En autre, ces électrodes montrent une activité électrocatalytique puissante et persistante vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et d'autres alcools aliphatiques à chaînes courtes comme: l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol et le n-butanol. Dans tous les cas il y a une dépendance linéaire des courants catalytiques avec la concentration de l'alcool présent dans la solution alcaline (Figure I.9). Ainsi ces électrodes sont promoteur pour l'électrocatalyse et particulièrement comme capteur d'alcool. Les propriétés analytiques de ces capteurs ont été également étudiées.

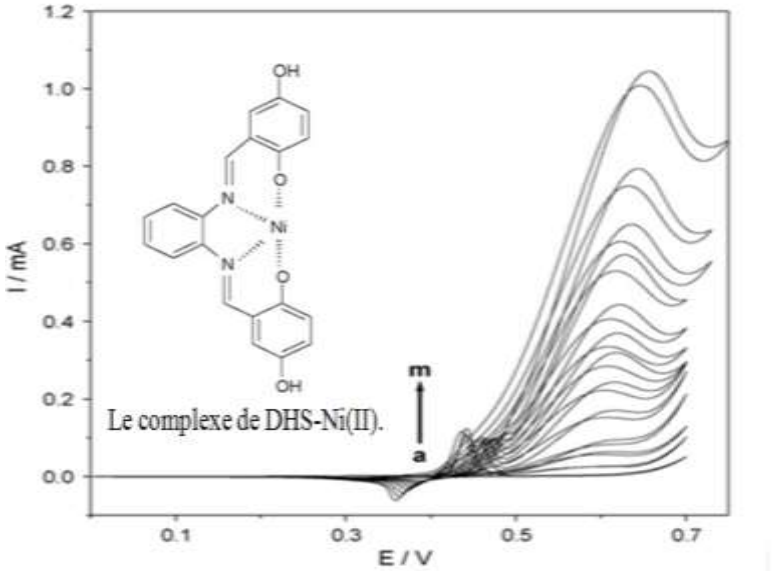


Figure I.9: Voltammogrammes cycliques sur une électrode poly-DHS-Ni(II)/CV dans une solution alcaline 0.1 M de NaOH, à v= 20 mV/s et en présence de différentes concentrations du méthanol **[58]**.

Dans le même axe de recherche, **A. Ourari et coll. [59]** ont examiné l'oxydation électrocatalytique du méthanol, éthanol, 2-Méthyle-1-propanol et isopropanol sur une électrode modifiée d'oxyde d'indium-étain (ITO) : le poly- [DHS-Ni(II)]/ITO. Le complexe de nickel [DHS-Ni(II)] synthétisé à partir d'un mélange de N, N'-bis (2,5-

dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane (H_2DHS) et l'acétate de nickel tétrahydraté dans l'éthanol est dissous dans une solution alcaline. L'oxydation anodique conduit à la formation de films électro-actifs fortement adhérents à la surface de l'électrode ITO. Une bonne efficacité électrocatalytique est notée. Ils ont remarqué que ces courants électrocatalytiques sont proportionnels à la concentration. Les courants électrocatalytiques étaient au moins 80 fois supérieurs à ceux obtenus pour l'oxydation du méthanol sur les électrodes modifiées avec des films d'hydroxyde de nickel dans des solutions alcalines **[58].**

En 2015, **A. Ourari et coll. [60]** ont préparé une nouvelle électrode modifiée en pate de graphite à base de polystyrène fonctionnalisée par le ligand base de Schiff: le N,N'-bis(salicylidenepropylene triamine)-N-para- aminomethylpolystyrene et son complexe de nickel. Cette électrode présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol, éthanol et propanol. Ainsi, les courants electrocatalytic diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique suivant la séquence:
i_{cata} (methanol) > i_{cata}(ethanol)> i_{cata} (isopropanol).

D. Ramakrishna et coll. [61] ont synthétisé une série de complexes bases de Schiff de nickel à partir des dérivés bases de Schiff le N-(2-pyridyl)-N'-(5- substitué -salicylidene)hydrazine et le triphenylphosphine. L'activité catalytique de ces complexes a été étudiée pour la réaction d'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonylés correspondants dans des solutions ioniques de méthyle, éthyle d'imidazolium (EMIM). Le NaOCl est utilisé comme oxydant dans des milieux ioniques pour sa bonne stabilité thermique. Afin d'étudier l'effet du temps sur l'activité catalytique, l'analyse des produits a été faite dans des intervalles réguliers de temps dans les mêmes conditions. Des rendements catalytiques importants ont été observés.

L'équipe de **Q. Wang et coll. [62]** ont préparé une série de complexes du cuivre de type $Cu(L)_2$ (Schéma I.21). Les complexes de cuivre ont été utilisés comme des catalyseurs dans l'oxydation des alcools benzyliques dans un réacteur chauffé à 80°C sous agitation et chargé par 0.2MPa d'oxygène, en présence de 2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-1-oxyl (TEMPO) dans un mélange d'acétonitrile et de l'eau (v/v=1/1), pendant 2 h.

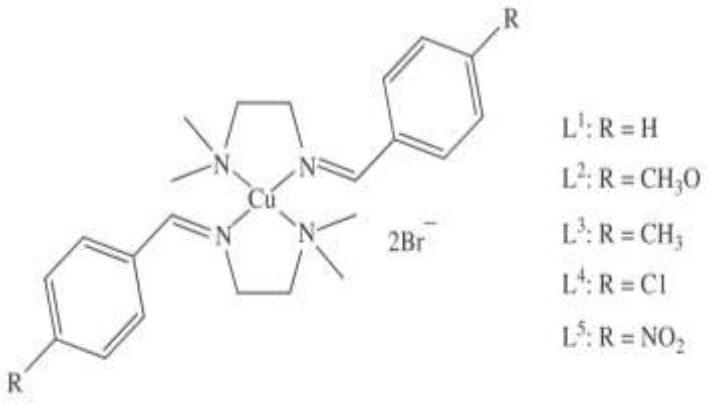


Schéma (I.21): Structure des complexes bases de Schiff de cuivre ($Cu(L)_2$) **[62]**.

Les rendements de l'activité catalytique de ces complexes sont regroupés dans le tableau I.5.

Tableau I.5: L'activité catalytique des complexes $Cu(L)_2$ dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence du TEMPO **[62]**.

Catalyseur	$Cu(L^1)_2$	$Cu(L^2)_2$	$Cu(L^3)_2$	$Cu(L^4)_2$	$Cu(L^5)_2$
Rendement %	100	86	99	93	83

La conversion du l'alcool benzylique est de 100% pour le complexe $Cu(L^1)_2$ à une température de 80°C.

R. Karvembu et coll. [63] ont effectué un travail catalytique intéressant avec de nouveaux complexes de Ruthenium(II) du type Ru(CO)(B)(L) [B: $AsPh_3$, pyridine, piperidine ou morpholine; L: dianion du tétradentate Schiff bases] (Schéma I.22). Les activités catalytiques de ces complexes, ont été étudiées dans les réactions d'oxydation des alcools primaires et secondaires, de l'alcool benzylique et du cyclohexanol. Le N-methylmorpholine-N-oxyde (NMO) est utilisé comme oxydant et le dichlorométhane comme solvant.

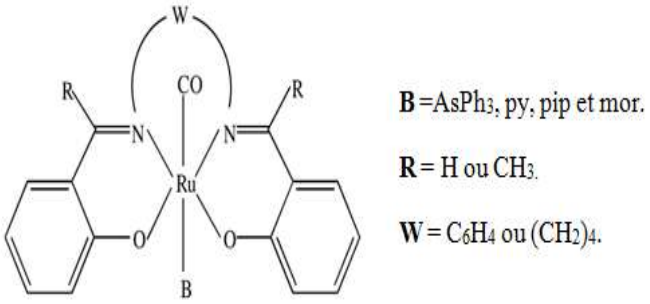


Schéma (I.22): Structure des complexes bases de Schiff de Ruthenium(II) **[63].**

Le rendement est relativement plus grand pour les produits obtenus par l'oxydation de l'alcool benzylique que celui relatif à l'oxydation de cyclohexanol. Ceci est dû au fait que l'alcool benzylique est plus acide que le cyclohexanol. Ils ont montré que la présence des substituants électro donneurs augmente l'activité catalytique.

I.9. La corrosion des aciers dans le béton

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement.

La corrosion des armatures est l'un des mécanismes de dégradation les plus répandus et coûteux en terme de maintenance et de réparation. Ce processus est dû à la pénétration des agents agressifs (en présence des porosités, fissures, …) notamment les ions chlorures provenant de l'eau de mère et le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère **[64, 65].** Les chlorures induisent une corrosion localisée ou par piqûre, alors que le gaz carbonique engendre une corrosion généralisée ou uniforme. Le déclenchement et la propagation de la corrosion dépendent de plusieurs facteurs liés aux matériaux, à la géométrie et à l'environnement. Ces facteurs présentent de grandes incertitudes qui doivent être prise en comptes à travers une approche probabiliste.

I.9.1. Diagramme de Pourbaix potentiel–pH du fer

Pourbaix a analysé le comportement de l'armateur en établissant des diagrammes d'équilibre qui comprennent en abscisse le pH et ordonnée le potentiel du métal par rapport à une solution de ces sels. Ces diagrammes font intervenir les réactions susceptibles de se former. Le diagramme Fe-H_2O à 25°C (Figure I.10) donne la variation du potentiel de fer par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) ou une électrode de référence au calomel

saturé (ECS) en fonction du pH à 25°C. Dans le diagramme Fe-H_2O il existe trois domaines distincts (Figure I.10).

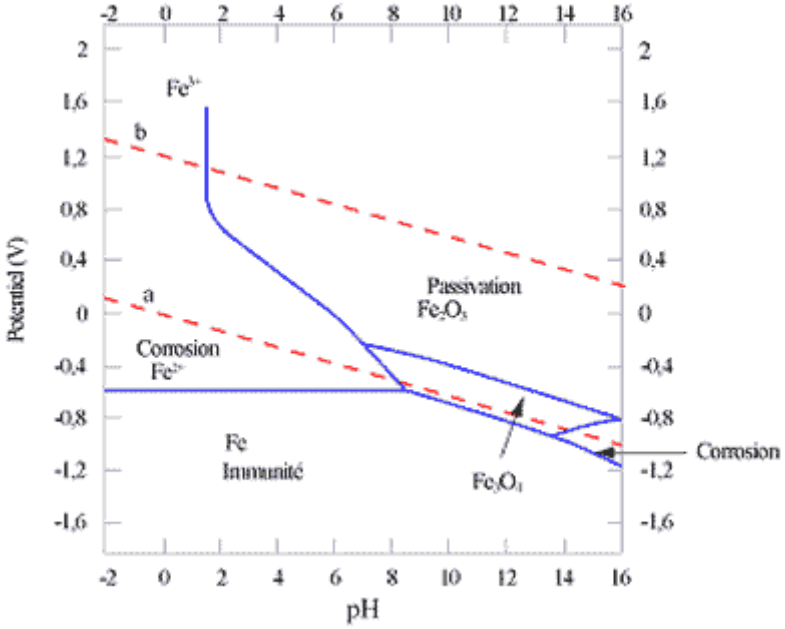


Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix potentiel–pH du fer.

I.9.2. Mécanisme de la corrosion des armatures dans le béton

La solution interstitielle de la pate de ciment durcie relie une zone anodique à une zone cathodique (Figure I.11), les réactions se déroulent de la façon suivante:

<u>sur les sites anodiques</u>

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad \textbf{(2)}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \quad \textbf{(3)}$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3 \quad \textbf{(4)}$$

<u>sur les sites cathodiques</u>

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad \textbf{(5)}$$

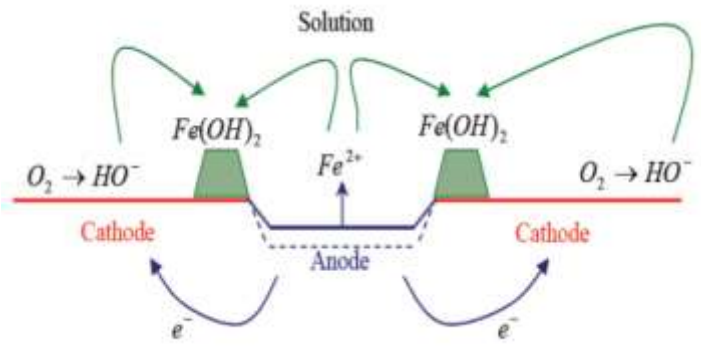


Figure I.11: Mécanisme de corrosion des aciers.

En présence des chlorures

La première étape de la corrosion est la destruction de la couche passive, les ions chlorures activent la surface de l'acier, il y a donc formation de l'anode (perte de section à l'anode: (la réaction **(2)**) alors que les électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons dépolarisent les sites cathodiques et en présence d'eau et d'oxygène se forme les ions hydroxyles (la réaction **(5)**). Les ions ferreux se déplacent à travers l'électrolyte, pour former l'hydroxyde ferrique (la réaction **(3)**), qui se transforme par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier. Cette dernière occupe un volume supérieur au volume initial de l'acier, elle exerce donc une pression interne dans le béton, ce qui entraine éventuellement la fissuration et l'éclatement du matériau d'enrobage. En effet la fissuration du béton facilite le transport des agents agressifs jusqu'au niveau de l'acier. La dépassivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents qui peuvent se présenter simultanément: le dioxyde de carbone CO_2 (carbonatation) et la présence des chlorures au niveau des armatures.

Les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et sont constamment recyclés.

$$Fe^{2+} + Cl^- + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+Cl^- \quad \textbf{(6)}$$

$$H^+Cl^- \rightarrow Cl^- + H^+ \quad \textbf{(7)}$$

Ces réactions engendrent une importante baisse du pH, entre 3.8 et 5. La dissolution du fer est alors accélérée. Les ions ferreux Fe^{2+} diffusés hors de la piqûre se combinent avec les ions hydroxyles de la solution interstitielle tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de corrosion en absence de chlorure. La figure I.12 montre le schéma de la corrosion par les ions chlorures. Plus la concentration en chlorure au niveau des armatures est grande, plus la vitesse de corrosion est élevée [**66**]. Une fois la corrosion amorcée, il est plus difficile d'y remédier que dans le cas de la carbonatation.

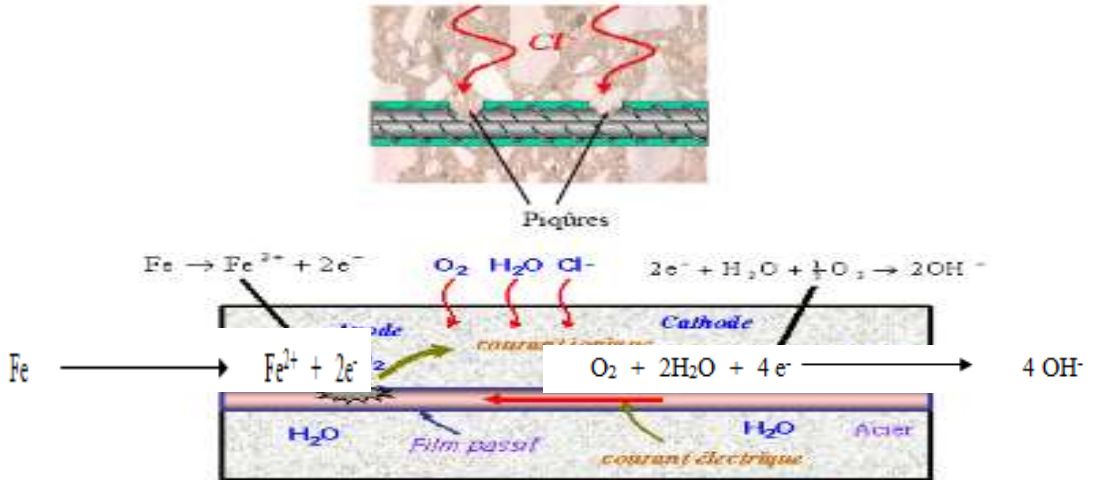


Figure I.12: Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures en présence des chlorures.

I.9.3. Application des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont l'une des solutions les plus efficaces à ce problème, seulement il reste à évaluer leur efficacité en conditions réelles. Les inhibiteurs sont des substances ou des mélanges qui, en faible concentration et en environnement agressif, inhibent, empêchent ou minimisent la corrosion. Ils peuvent être classifiés de différentes manières; selon leurs méthodes d'application et leur mécanisme de protection **[67]**. Les principales méthodes d'application pour les inhibiteurs de corrosion sont:

- Ajouté au béton frais comme adjuvant.
- Appliqué sur la surface de béton durcie, appelé inhibiteur de corrosion pénétrant (également inhibiteur de corrosion migrant et inhibiteur de corrosion appliqué en surface).
- Les inhibiteurs peuvent également être ajouté pour réparer les mortiers ou utilisé comme traitement de surface sur les barres d'armatures avant le bétonnage.

Généralement, le mécanisme d'inhibition est très complexe, leur action est différente, et dépend de la nature du métal, du milieu, de la structure moléculaire de l'inhibiteur et la concentration en inhibiteur **[68, 69].** On différencie trois types d'inhibiteurs **[67, 70-73]**:

- Les inhibiteurs anodiques agissent sur la dissolution de l'acier, diminuent la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion l'acier dans le sens positif. Les inhibiteurs anodiques les plus couramment utilisés sont le nitrite de calcium, nitrite de sodium, benzoate de sodium et chromate de sodium **[70, 71].**

- Les inhibiteurs cathodiques agissent au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Les phosphates, les silicates et les polyphosphates sont les plus utilisés comme inhibiteurs cathodiques dans le béton **[70, 71]**.
- Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les sites anodiques et cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans modification significative de potentiel de corrosion, formant ainsi une fine couche protectrice généralement par adsorption superficielle de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Des composés de polymères organiques tels que les amines et les aminoalcools (AMA) sont utilisés dans le béton **[70, 71].** Depuis quelques années, des inhibiteurs de corrosion sont proposés comme traitement préventif ou curatif de la corrosion des armatures dans le béton. Pour cette raison, **A.S. Abdulrahman et coll. [73]** ont classifié les inhibiteurs de corrosion comme inhibiteurs inorganiques, inhibiteurs organiques et comme inhibiteurs verts de corrosion. Des amines, les molibdates, les borates et les monofluorophosphates de sodium, des alcano-amines, des acides aminés, des mono, des polycarboxylates, des inhibiteurs à base d'amino-alcool, des BTAH, des hétérocycles organiques et des produits verts pourraient être utilisés **[74-78].**

I.9.4. Inhibiteurs organiques utilisés pour le béton armé

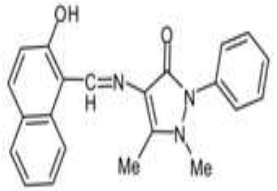
Le développement de nouveaux inhibiteurs organiques contre la corrosion est basé sur les composés contenant dans leurs structures des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, en plus de multiples liaisons dans la molécule qui facilitent leurs adsorptions sur la surface métallique passive de la barre d'armatures en acier. L'adsorption est favorisée par la présence du groupes fonctionnels spécifiques: substituants électrondoneurs, qui libèrent des électrons, favorisant l'adsorption par la localisation de charge négative sur l'oxygène et sur le groupe carboxylique; des substituant chargés négativement, capable de développer une action répulsive vis-à-vis des ions chlorures, en évitant que les chlorures soit en contact avec la couche passive en acier; des chaînes alkyles ou des groupements substituants volumineux qui forment une barrière **[79, 80]**. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acides. La présence du groupe -C=N- dans les molécules des bases de Schiff améliore leur capacité d'adsorption et leur efficacité d'inhibition de la corrosion **[81].** De plus, le nuage électronique sur l'anneau aromatique, des atomes électronégatifs d'azotes, d'oxygènes et de soufres dans la molécule, les bases de Schiff sont des meilleurs inhibiteurs de corrosion **[82].**

X. Fenget coll. [83] ont étudié l'efficacité inhibitrice du N,N-Dimethylethanolamine (DMEA) vis-à-vis de la corrosion d'acier d'armatures dans le béton. Les résultats trouvés montrent que le DMEA est un inhibiteur cathodique dans l'extrait de ciment contaminé par les chlorures. Le DMEA s'adsorbe et forme une couche protectrice à la surface des barres d'armatures.

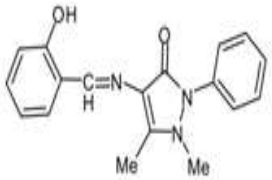
La spectroscopie d'impédance (EIS) a été appliquée pour étudier le comportement électrochimique de l'acier dans les solutions simulant le béton en présence des ions chlorures et le nitrite de calcium **[84].** Ils ont trouvé que la répassivation de l'acier se produit lorsque le rapport des ions chlorures au nitrite est inférieur à 1 ($[Cl^-]/[NO_2^-]<1$).

L'influence de quelques nouvelles substances organiques ou des mélanges de ceux-ci sur la corrosion des armatures d'acier dans le béton a été étudiée par **A. Brenna et coll**. [**85**]. Des mélanges binaires de trois substances (composé inorganique (nitrite de sodium ($NaNO_2$)) et deux composées organiques (le dimethylethanolamine (DMEA) et le benzoate) sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Ils ont constaté que ces mélanges sont très efficaces dans les milieux d'études.

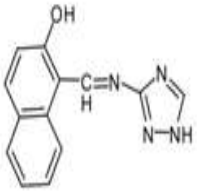
Cinq bases de Schiff: le 4-(2-Hydroxynaphthylideneamino)antipyrine (PSC_1) , le 1 4-(2-Hydroxybenzylideneamino)antipyrine (PSC_2), le 3-(2-Hydroxynaphthylidene-amino)-1,2,4-triazole (PSC_3), 3-(2-Hydroxybenzylideneamino)-1,2,4-triazole (PSC_4) et 3-(4-Hydroxybenz-ylideneamino)-1,2,4-triazole (PSC_5) (Schéma I.23) **[81]** ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion du fer dans un solution alcaline d'hydroxyde de sodium 2M. Par voie potentiostatique, ils ont trouvés que ces composés sont des inhibiteurs cathodiques. Ces bases de Schiff s'adsorbent à la surface de l'acier par l'interaction des électrons π des cycles aromatiques et du groupement azométhine. Le processus d'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin. L'étude théorique (DFT) de ces composés réalisée par **L. H. Madkour et coll. [86, 87**] confirme les résultats expérimentaux. L'évaluation du pouvoir inhibiteur à révélé que le PSC_1 est l'inhibiteur le plus efficace, une efficacité inhibitrice de l'ordre de 97,5 % pour la concentration 10^{-4}M a été obtenue et elle évolue dans le sens suivant : PSC_1> PSC_ 2 > PSC_3 > PSC_4 > PSC_5. Cette évolution est due à l'effet de la structure de chaque composé. La présence d'un anneau benzénique supplémentaire dans la structure de PSC_1 augmente la densité électronique de l'inhibiteur. Ceci indique une importante efficacité inhibitrice.



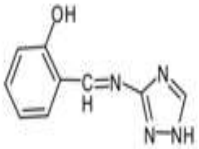
4-(2-Hydroxynaphthylideneamino)antipyrine (PSC_1)



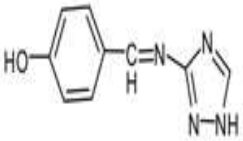
4-(2-Hydroxybenzylideneamino)antipyrine (PSC_2)



3-(2-Hydroxynaphthylideneamino)-1,2,4-triazole (PSC_3)



3-(2-Hydroxybenzylideneamino)-1,2,4-triazole (PSC_4)



3-(4-Hydroxybenzylideneamino)-1,2,4-triazole (PSC_5)

Schéma I. 23: Structures moléculaires des ligands bases de Schiff (PSCs) [**86**].

Deux nouveaux inhibiteurs bases de Schiff (Schéma I.24) [**88**] ont été étudiés dans une solution de NaCl à 3,5%, par différentes méthodes (mesures de perte de poids (la gravimétrie), la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)). Les résultats trouvés montrent que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant: CM-CSB > CSB. L'adsorption de CM-CSB obéit à l'isotherme de Langmuir à 298K. Le CSB agit comme un inhibiteur mixte alors que le CM-CSB agit comme inhibiteur cathodique. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G°_{ads}$ indiquent la spontanéité d'adsorption du CM-CSB. L'efficacité inhibitrice de ces composés est confirmée par la méthode théorique de calcul (DFT).

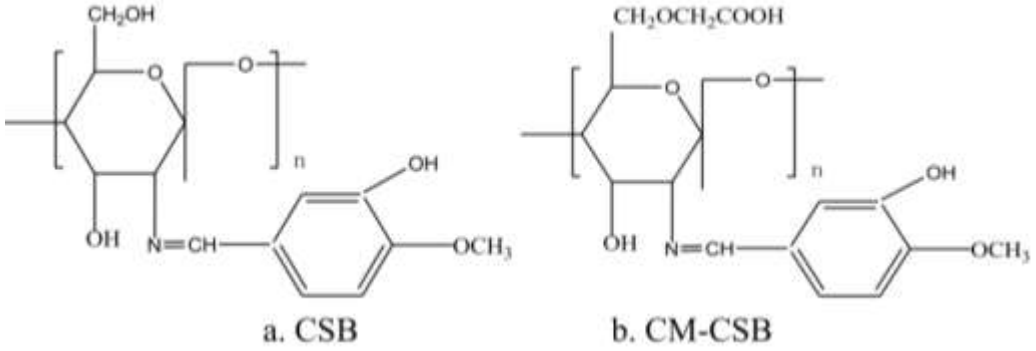


Schéma I. 24: Structures moléculaires de CSB et de CM-CSB [**88**].

I.9.5. Exemples d'applications des ligands bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion dans un milieu interstitiel du béton armé

Des travaux sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier F10 par de nouveaux composés organiques bases de Schiff dans un milieu agressif simulant l'eau interstitielle des pores du /béton ont été effectués dans notre laboratoire (laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox (LEIMCR). Ces composés bases de Schiff ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques. Le tableau I.6 résume les résultats obtenus pour ces composés.

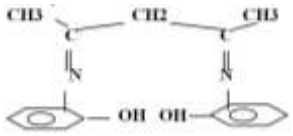
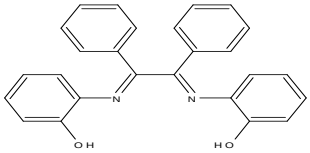
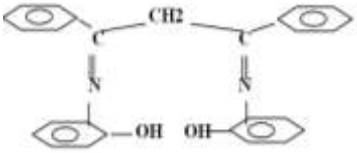
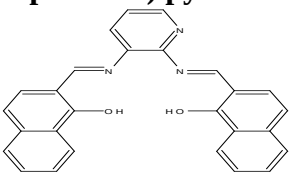
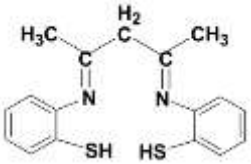
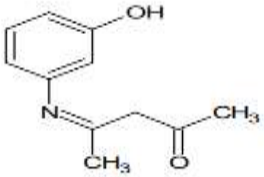
Ces études révèlent l'influence de la structure notamment la nature des substituant et la longueur de chaine carbonée sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans ce milieu.

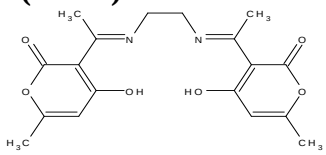
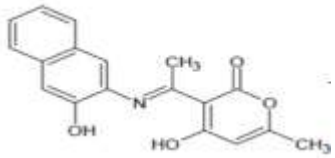
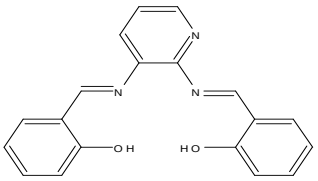
L'étude de l'effet du temps d'immersion et de la température reste essentielle pour confirmer l'efficacité inhibitrice de ces composés contre la corrosion au niveau des armatures.

Il ressort que la fixation de ces inhibiteurs se fait par la fonction active à savoir le doublet libre de l'imine qui établit des liaisons chimiques avec les ions métalliques tandis que le reste de la molécule renforce ces liaisons par son pouvoir donneur d'électron.

Ces nouveaux composés bases de Schiff sont des inhibiteurs efficaces à faibles concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction F10 en milieu simulant l'interface acier/béton ce qui ouvre une perspective de les utiliser dans le secteur du bâtiment et travaux publiques.

Tableau I.6: Inhibiteurs de corrosion pour le béton étudiés au laboratoire LEIMCR

Inhibiteurs	Ions agressifs	τ_{inh}**(%)**	Référence
2,4 Bis (2-hydroxyphényl imino) pentane 	Chlorures	98.50	[89]
1,2 diphényl 1,2 (2'-hydroxyphényl imino) ethane 		97.00	
1,3 diphényl 1,3 (2'-hydroxyphényl imino) propane 		92.88	
bis 2,3 (2-hydroxylimin-ométhyl naphtaléne) pyridine 	Chlorures Sulfates	92.04 89.21	[90]
Bis 2,4 (2- iminoben-zenethiol) pentane (10^{-4}M) 	Chlorures Sulfates Nitrates	98.5 62.37 56	[91]
2-Oxo-4-pentylidene-3' -iminophenol 	Chlorures	92.84	[92]

1, 2-dehydroxyacétic acide éthylène diamine (10^{-6}M)  **3-amino -2-Naphtol dehydroxyacétic acide (10^{-6}M)** 	Chlorures	97.86 98.74	[93]
2,3-bis(3-hydroxybenzylidèneamine) pyridine (10^{-5} M) 	Chlorures Sulfates	70.05 69.01	[94]

I.10. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, des travaux de recherches très riches et variés sur la synthèse des ligands bases du Schiff tétradentates et leurs complexes des métaux de transition ont été mis en évidence. Ces complexes présentent un grand intérêt de réactivité en chimie de coordination qu'en catalyse homogène en solution, ou en hétérogène, principalement leurs divers application en catalyse pour l'oxydation des alcools aliphatiques ou aromatiques. Aussi les ligands bases de Schiff présentent une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction dans le milieu simulant l'eau interstitielle du béton en faibles quantités. De ce fait les études sur l'élaboration de ce type de composés et leur application en électrocatalyse et en corrosion ne cessent de s'accroitre. De ce fait, l'objectif de notre travail est de mettre en évidence:

- La synthése de nouveaux complexes de métaux de transition (Ni(II), Cu(II), Zn (II), Co(II), Mn(II), Fe(II) et Cu(II) avec une originale base de Schiff tétradetate N_2O_2 : le bis-[5-méthoxysalicylidène]-2,3-diaminopyridine (H_2L).
- L'application des complexes issus de cette base de Schiff comme catalyseurs dans l'oxydation du méthanol et de l'alcool benzylique (catalyse homogène).
- L'utilisation de ces composés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier F10 dans le mii;lieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé.

Références bibliographiques

[1] S. R. Gilani, A. Akram et Z. Mahmood, J. Sci. Res., 39 (2009) 50.

[2] H. Irving et R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 637 (1953) 3192. .

[3] G. Schwarzenbach, H. Senn et G. Andergg, Helv. Chem. Acta., (1953) 1886.

[4] H. Schiff, Ann. Suppl., 3 (1864) 343.

[5] V.L. Borde, C.D.Thakur , S.G.Shankarwar et A.G.Shankarwar, Org. Chem. An Indian J., 11 (2015) 199.

[6] R. Meldola, H.S. Kuntzen et R.J.Brightman, Chem.Sec., 97 (1910) 456.

[7] J. Parekh, P. Inamdhar, R. Nair, S. Baluja et S. Chanda, J. Serb. Chem. Soc., 70 (2005) 1155.

[8] H. Shokry, M. Yuasu, I. Sekine, R. M. Issa, H. Y. EL-Baradie et G. K. Gomma, Corros. Sci., 40 (1998) 2173.

[9] T. Jeewoth, M. G. Bhowon et H. Li Kam Wah, Trans. Met. Chem., 24 (1999) 445.

[10] N. Raman, A. Kulandaisamy et C. Thangaraja, Trans. Met. Chem., 28 (2003) 29.

[11] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli et R. Alan Wheatley, Inorg. Chim. Acta., 358 (2005) 1785.

[12] L. D. Pinto, J. Dupont, R. F. de Souza et K. Bernardo-Gusmão, Catalysis Communications, 9 (2008) 135.

[13] C. Adhikary, R. Bera, B. Dutta, S. Jana, G. Bocelli, A. Cantoni, S. Chaudhuri et S. Koner, Polyhedron, 27 (2008) 1556.

[14] A. Brenna, F. Bolzoni, MP. Pedeferri et M. Ormellese, Int. J. Corros. Scale Inhib., 6 (2017) 59.

[15] M.M. El-ajaily, M. Abdelkarem, M. Himmet, A.M. Hamil et H.A. Boghdadi, Int J. Res. Pharma. Biom. Sci., 3 (2012) 3.

[16] A.A.A. Emara, B.A. El-Sayed et E.A.E. Ahmed, Spectrochim. Acta A., 69 (2008) 757.

[17] H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, F. Chalabian, Y. Elerman et O. Buyukgungor, Molecu. Struct., 1032 (2013) 62.

[18] A.A. El-Sherif, M.R. Shehata, M.M. Shoukry et M.H. Barakat, Spectrochimica Acta A 96 (2012) 889.

[19] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe et T. Tsumaki., Justus Liebigs Ann. Chem., 503 (1933) 84.

[20] P. G. Cozzi, Chem. Soc. Rev., 33 (2004) 410.

[21] Y. Sharma, H. N. Pandey et P. Mathur. Polyhedron, 13 (1994) 311.

[22] T. Jeewoth, M. G. Bhowon et H. Li Kam Wah, Trans. Met. Chem., 24 (1999) 445.

[23] P. K. Dubey et C. V. Ratnam, Proc. Indian Acad. Sci., 85A (1977) 204.

[24] Z. Cimerman, N. Galesic et B. Bosner, J. Mol. Struct., 274, (1992) 131.

[25] L. K. Wah Henri, J. Tagenine et B. M.Gupta, Ind. J. chem., 40 (2001) 999.

[26] A. Anthonysamy et S. Balasubramanian, Inorg. Chem. Commu., 8 (2005) 908.

[27] J.N. Liu, B.wan Wu, B. Zhang et Y. Liu, Turk. J. Chem., 30 (2006) 41.

[28] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni et L. Sibous, Trans. Met. Chem., 31 (2006) 169.

[29] A. Ourari , K. Ouari, M. A. Khan et G. Bouet, J. Coord. Chem., 61 (2008) 3846.

[30] K. Ouari, A. Ourari et J. Weiss, J. Chem. Crystallogr., 40 (2010) 831.

[31] M. H. Habibi, R. Mokhtari, M. Mikhak, M. Amirnasr et A. Amiri, Spectrochim. Acta. Part A., 79 (2011) 1524–1527.

[32] M. Asadi, H. Sepehrpour et K. Mohammadi, J. Serb. Chem. Soc., 76 (2011) 63.

[33] R. A.A. Ammar et A. M. A. Alaghaz, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 8686.

[34] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, Moh. S. Mubarak, E. M. Pasciak et D. G. Peters Polyhedron, 67 (2014) 59

[35] V.F. M. Ángeles, R.M.M. Bermejo, F.G. Isabel, G.R. Gustavo, R.D.M. Jesús et M. Maneiro, J. Inorg. Biochem., 105 (2011) 1538.

[36] K. Mitra, S. Biswas, C. Robert Lucas et B. Adhikary, Inorg. Chim. Acta., 359 (2006) 1997.

[37] S. Majumder, S. Hazra, S. Dutta, P. Biswas et S. Mohantaet, Polyh., 28 (2009) 2473.

[38] M.H. Habibi, E. Askaria, M. Amirnasrb, A. Amirib, Y. Yamanec et T. Suzukic Spectrochim. Acta. Part. A., 79, (2011) 666.

[39] J. Manonmani, Ra. Thirumuruhan, M. Kandaswamy, V. Narayanan, S. Shanmuga Sundara Raj, M.N. Ponnuswamy, G. Shanmugam et H.K. Fun, Polyhedron, 20 (2001) 3039.

[40] E. Pereira, L. Gomes et D. Castro, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 629 (1998).

[41] C. Freire et B. Castro, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 1491.

[42] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte et B. de Castro, Polyhedron, 19 (2000) 655.

[43] M. Zayed. Ehab, Gehad G. Mohamed et M. M. Hind. Ahmed, J. Therm. Anal. Calorim., 120 (2015) 893.

[44] F. A. Cotton et G. Wilkinson, Adv. Inorg. Chem., fifth edition, J. Wiley et sons, (1988).

[45] S. Meghdadi , M. Amirnasr,M. Bagheri, F. Ahmadi Najafabadi,K. Mereiter, K. Joß Schenk et F. Ziaee, J. Iran. Chem. Soc., 11 (2014) 985.

[46] I. Yilmaz, Trans. Met. Chem., 33 (2008) 259.

[47] O. Diouf, D. G. Sall, M. L. Gaye et A.S. Sall, C. R. Chimie, 10 (2007) 473.

[48] O. Diouf, D. Gningue Sall, M. Gaye et A.S. Sall, V. Di Noto, Bull. Chem. Soc., 13 (1999) 39.

[49] A. Ramachandraiah, P. N. Rao et M. Ramaiah, Ind. J. Chem. Acta. A., 28 (1989) 309.

[50] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami et P. Mondal, Inorg. Chim. Acta., 387 (2012) 86–92.

[51] M. S. Ameerunisha Begum, S. Saha, M. Nethaji et A. R. Chakravarty, J. Inorg. Biochem., 104 (2010) 477.

[52] K. J. Schenk, S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. H. Habibi, A. Amiri, M. Salehi et A. Kashi, Polyhedron., 26, (2007) 5448.

[53] M. Cañadas, E. López-Torres, A. Martínez-Arias, M. A. Mendiola et M. T. Sevilla, Polyhedron., 19, (2000) 2059.

[54] S.Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaee, A. Amiri et S. Meghdadi, Polyhedron, 30 (2011) 1651.

[55] P. Siega, V. Vrdoljak, C. Tavagnacco et R. Dreos, Inorg. Chim. Acta., 387 (2012) 93.

[56] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss et C. Bailly, Spectrochim. Acta. A: Molec. Biomolec. Spectro., 135 (2015) 624.

[57] P. Su. Zhao, H. Yan. Wang, J. Song et L. De. Lu, Struct. Chem., 21 (2010) 977.

[58] M. Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo et F. Pariente, Sens. Actuators, B., 130 (2008) 730.

[59] A. Ourari, B. Ketfi et L. Zerroual, Arab. J. Chem., 120 (2014) 576.

[60] A. Ourari, N. Hellal, N. Charef et Dj. Aggoun, Electrochim. Acta.,170 (2015) 311.

[61] D. Ramakrishna, B. Ramachandra Bhat et R. Karvembu, Catal. Comm., 11 (2010) 498.

[62] Q. Wang, Y. Zhang, G. Zheng, Z. Tian et G. Yang, Catal. Comm., 14 (2011) 92.

[63] R. Karvembu, S. Hemalatha, R. Prabhakaran et K. Natarajan, Inorg. Chem. Commun., 6 (2003) 486.

[64] H. Yongmoon et K. Jaeshin, Cem. Concr. Res., 36 (2006) 512.

[65] M. Holloway et J.M. Syker, Corro. Scie., 47 (2005) 3097.

[66] B. Li, Y. Huan et W. Zhang, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 10402.

[67] T.A. Söylev et M.G. Richardson, Constr. Build. Mater., 22 (2008) 609.

[68] F. Bentiss, M.Traisnel et M. Lagrenee, Corro. Scie., 42 (2000) 127.

[69] P. B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri , J. Mirza, M. C. Ismail , S. Kakooei et A. A. Rahim, Chem. Eng. Commun., 98 (2016) 1563.

[70] C.M. Hansson, L. Mammoliti et B.B. Hope, Cem. Concr. Res., 28 (1998) 1775.

[71] K. Soeda et T. Ichimura, Cem. Concr Compos., 25 (2003) 117.

[72] V. Sarawathy et H.A. Wonsong, Build. Environ., 42 (2005) 464.

[73] A.S. Abdulrahman, M. Ismail et M.S. Hussain, Sci. Res. Essays., 6 (2011) 4152.

[74] C. Alonso, C. Andrade, C. Argiz et B. Malric, Cem. Concr. Res., 26 (1996) 405.

[75] C. Monticelli, A. Frignani et G. Trabanelli, Cem. Concr. Res., 30 (2000) 635.

[76] V.T. Ngala, C.L. Page et M.M. Page, Corros. Sci., 45 (2003) 1523.

[77] M. Pandiarajan, S. Rajendran et J. Sathiyabama, J. Lydia Christy, J. Jeyasundari et P. Prabhakar, Eur. Chem. Bull., 2 (2013) 1.

[78] A. S. Fouda, G. Y. Elewady, K. Shalabi et H. K. Abd El-Aziz, The Royal Society of Chemistry, 3 (2015) 56957.

[79] B. Elsener, Corrosion inhibitors for steel in concrete - State of the art report, EFC Publications, Number 35, Institute of Material: London, 2001.

[80] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees et A. Bahgat, Corros. Sci., 87 (2014) 321.

[81] L. H. Madkour et U.A. Zinhome, J. Corros. Sci. Eng., 13 (2010) 1.

[82] M. Hosseini, S. F.L. Mertens, M. Ghorbani et M. R. Arshadi, Mat. Chem. Phy., 78 (2003) 800.

[83] X. Fengt, C. Zhu, Y. Chen, W. Guo, S. Xu, X. Wu et DA Chen, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 440.

[84] D. Shen, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 4183.

[85] A. Brenna, F. Bolzoni, MP. Pedeferri et M. Ormellese, Int. J. Corros. Scale Inhib., 6 (2017) 59.

[86] L. H. Madkour, S. K. Elroby, J. corr. Sci. Eng., 17 (2014) 1466.

[87] L. H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya et L. Guo, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng., 000 (2016) 1.

[88] F. Ma, W. Li, H. Tian, Q. Kong et B. Hou, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 10909.

[89] N. Belhadj, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2005.

[90] R. Benramdane, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2007.

[91] S. Saadoune, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2010.

[92] A. Addala, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2008.

[93] Y. Bellal, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2011.

[94] M. Brarma, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014.

Chapitre II

Techniques de caractérisation utilisées et dispositifs

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs) et les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. Les méthodes d'analyse physico-chimique permettent d'identifier les produits synthétisés et d'apporter sur leurs structures. Des informations sur les techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation et la réactivité de nos produits.

II.1. Méthodes de caractérisations physico-chimiques et matériels utilisés

Lorsqu'une molécule organique nouvelle est extraite d'un composé naturel ou obtenue lors d'une synthèse; cette molécule est tout d'abord purifiée puis analysée par des techniques physico-chimiques qui permettent de déterminer sa structure donc et proposer sa formule développée [1-5].

II.1.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants.

La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser. Dans notre travail, la pureté des produits synthétisés a été contrôlée par couche mince en utilisant des plaques en gel de silice.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (R_f) qui est défini par l'expression (1) **[1]**:

$$R_f = d_{sub}/d_{sol} \qquad (1)$$

d_{sub} : distance parcourue par le composé.

d_{sol} : distance parcourue par le solvant.

La révélation des produits réactionnels a été réalisée à l'aide d'une lampe UV, model Fischer.

II.1.2. Point de fusion

Le point de fusion normal (PF) d'un composé est la température à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide sous une pression atmosphérique de 101.3 KPa. Il dépend de la disposition des molécules dans un solide. L'empilement est une propriété qui détermine à quel point les molécules forment un réseau compacte dans le solide. Plus le réseau est compact, plus il faut d'énergie pour le briser et faire fondre le composé **[2].**

Le point de fusion est mesuré en utilisant un banc de Koffler et un appareil Ultrasons-H300838. La détermination du point de fusion d'un composé permet de s'assurer de sa pureté.

II.1.3. Conductivité molaire

Les valeurs de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre type WTW COND. 720; dans le DMF ($C = 10^{-3}M$).

II.1.4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire ou microanalyse est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. On va déterminer les pourcentages centésimaux des différents éléments présents dans la molécule, afin d'évaluer son degré de pureté. Concernant ce travail, les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un microanalyseur Flash EA1112CHNS Thermoelectron, au laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes 1, France.

II.1.5. Spectroscopie de masse

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles de l'échantillon analysé. Ce qui permet de recueillir des informations sur sa nature, sa composition et même sur sa structure **[2].** Cette méthode détruit le composé analysé, et occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques **[3].** Son principe réside dans la ragmentation des molécules neutres sous l'action d'un faisceau d'électrons, de protons ou d'un rayonnement Lazer en molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z)

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées dans le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université de Strasbourg, France

II.1.6. Spectrophotométrie UV- Visible

L'absorption moléculaire dans le spectre ultra-violet (UV) et visible dépond de la structure électronique de la molécule. L'absorption de l'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons d'orbitale de l'état fondamental d'énergie faible vers des orbitales de l'état excité d'énergie supérieure (passage d'un électron d'une orbitale liante à une orbitale anti liante). L'enregistrement d'un spectre UV d'une molécule donne des renseignements sur la structure de la molécule. Cette analyse est régie par la loi de beer-lambert [4]:

$$A = \log (I/I_0) = \varepsilon l\, C \qquad (2)$$

ε: Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$), l: largeur de la cuve, C: concentration de l'échantillon ($mol.l^{-1}$) et I et I_0: Intensité du rayonnement après et avant le passage dans le milieu absorbant respectivement.

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICAM. Le DMF a été utilisé comme solvant.

II.1.7. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge IR est une technique qui permet de prospecter les niveaux énergétiques de vibration et de rotation au sein d'un édifice moléculaire ou ionique. Elle peut apporter des informations sur la composition d'une substance notamment le type de fonction organique, sur les positions relatives des groupements fonctionnels actifs et sur la symétrie. Les données IR permettent aussi de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur de liaison.

Un spectre d'absorption IR présente des bandes de vibration de valence et de déformation. On distingue deux régions dans un spectre IR:

- Les bandes des vibrations de valence sont retrouvées du côté des fréquences élevées.
- Les bandes de vibration de déformation sont présentes du côté des basses fréquences.

Les vibrations de valence caractérisent, sans ambiguïté, les groupements fonctionnels dans une molécule donnée. Deux composés différents mais possédant exactement les mêmes groupements fonctionnels, ont des spectres à peu prés semblables dans la zone de valence de 1500 à 400 cm^{-1}. Cette région est appelée région "des empreintes digitales".

Les spectres d'absorption IR que nous présentons dans ce travail sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1000-FT-IR Spectrometer au laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes 1, France.

II.1.8. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le noyau de certains atomes possède un spin (i = 1/2) dit nucléaire qui peut prendre deux orientations différentes sous l'action d'un champ magnétique extérieur. La transition entre ces deux niveaux est provoquée par une radiofréquence. On observera autant de raies de résonance que de sites électroniques. Parmi les atomes ayant un spin nucléaire, on peut citer: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F et ^{31}P très utiles pour l'élucidation des structures organiques **[2, 4].**

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) permet de déterminer notamment le nombre d'atome d'hydrogène et l'agencement de ces atomes les uns par rapport aux autres.

Le spectre RMN du ligand étudié a été enregistré sur un appareil de spectromètre Bruker à 270MHz (1H) et à 300K dans $CDCl_3$. les déplacements chimique (d) sont exprimés par partit par million ppm par rapport à la référence tétramethylsilane (Me_4Si) au laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes 1, France.

Les constantes de couplage (J) sont exprimées en hertz (Hz) et la multiplicité est représentée de la manière suivante : singulet (s), doublet (d), doublet de doublet (dd), triplet (t), quadruplet (q), massif (m).

II.1.9. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'ondes. Ces longueurs d'ondes sont produites par les transitions électroniques impliquant les électrons dans les orbitales voisines du noyau de l'atome. Lorsque les rayons frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin avec un angle, une certaine quantité des rayons est réfléchie. Les rayons non réfléchis se dirigent vers la deuxième couche d'atomes ou une seconde partie des rayons sera réfléchie. Ainsi, à chaque couche d'atomes une partie des rayons est réfléchie tandis que l'autre continue sa route vers la couche suivante. Ce phénomène est appelé la diffraction et il peut y avoir interférence constructive ou destructive entre les rayons réfléchis. La diffraction a lieu lorsque la distance entre les plans de réflexion est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons-X. De plus, il faut que la distribution spatiale des sites soit très régulière.

La spectroscopie de diffraction des rayons-X est utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux et déterminer leur degré de cristallinités. Dans notre travail nous présentons les structures cristallographiques du ligand et son complexe de cuivre.

L'enregistrement des intensités de diffractions X pour le ligand et son complexe de cuivre ont été effectué aux laboratoires d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université de Strasbourg, France et des Sciences Chimiques, Rennes 1, France respectivement.

II.1.10. Microscopie à balayage électronique MEB

Dans le but de visualiser la morphologie des composés, nous avons utilisé la microscopie à balayage électronique. C'est une technique d'analyse basée sur l'irradiation

d'un échantillon par un faisceau extrêmement fin d'électrons incidents qui balayent ligne par ligne la surface du matériau. Les atomes de la surface ionisés peuvent émettre des électrons secondaires de très faible énergie. Cette émission est très influencée par l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire. Les reliefs donnent un signal électronique d'autant plus fort que la pente est forte, permettant ainsi la formation d'une image de la topographie du matériau massif.

II.2. Méthodes électrochimiques

II.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique d'analyse pour laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement avec le temps, par rapport à une électrode de référence. Le potentiel est donné par la relation suivante :

$$E = E_i \pm vt \qquad (3)$$

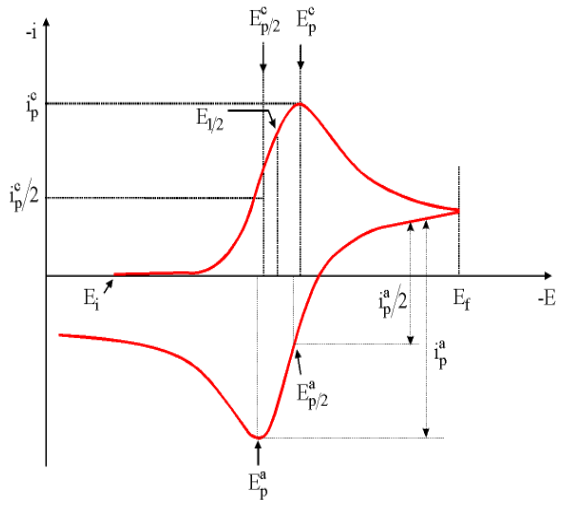
où:

E_i : potentiel initial (volt), v : vitesse de balayage (V/s) et t : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La théorie générale de la voltampérométrie cyclique a été développée par Randles **[6]** et Sevik **[7]** pour le processus électrochimique rapide et par Delhay **[8]** pour les systèmes lents. Matsuda et Ayabe **[9]** ont ensuite étendu la théorie aux systèmes 'semi-rapides'. Par la suite Nicholson et Shain **[9, 10]** ainsi que Saviani **[11-14]** ont étudié théoriquement le cas des réactions de transfert de charge couplées avec des réactions chimiques.

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) du système étudié à l'excitation (potentiel) responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant en fonction du temps, un balayage de potentiel. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On enregistre l'intensité du courant en fonction de la tension.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure II.1.



i^c_p ,i^a_p Courants des pics cathodique et anodique.

E^c_p ,E^a_p: Potentiels des pics cathodique et anodique.

$E^c_{p1/2}$,$E^a_{p1/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p: Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

Figure II.1: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

A partir des grandeurs expérimentales I_P et E_P mesurées à différentes vitesses de balayage, les tracés des courbes d'analyses $I_P=f(v^{1/2})$ et $E_P=f(\log v)$ peuvent nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique ainsi que sur la cinétique du transfert de charge. Nous rappellerons simplement les courbes donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas qu'il est possible de rencontrer suivant les conditions opératoires que nous adopterons: système rapide, lent et quasi-rapide (Figure II.2) **[15, 16].**

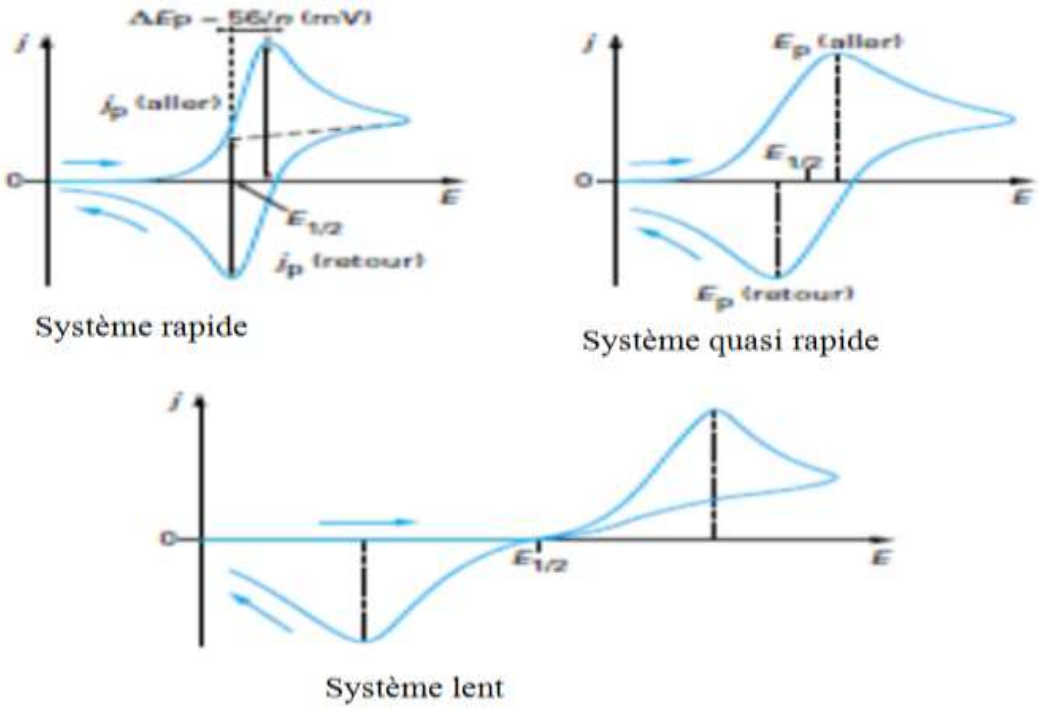


Figure II.2: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

II.2.1.a. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

- **Dans le cas d'un système électrochimique rapide (réversible)**

✓ Le courant de pic est donné par l'expression suivante:

$$I_p = 0{,}269.n^{3/2}.A.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}.v^{1/2} \quad (4)$$

où: I_p: Courant du pic en ampère (A), n: Nombre d'électrons, v: Vitesse de balayage (V/s), A: Aire de l'électrode en cm^2, C_{ox} : Concentration de l'espèce électroactive en $mmol.l^{-1}$, D_{ox} : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2s^{-1}.

✓ Le potentiel de pic est donnée par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0{,}029}{n} \text{ (Volt)} \quad (5)$$

✓ La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{P_C} - E_{P_a} = \frac{0{,}058}{n} \text{ (Volt)} \quad (6)$$

✓ Le rapport des courants anodique et cathodique est $Ip_a/Ip_c = 1$.

Les principales caractéristiques du pic correspondant à un échange électronique rapide sont donc la proportionnalité du courant de pic à la concentration initiale et à la racine carrée de la vitesse de balayage et l'indépendance du potentiel de pic et de demi-pic et de sa forme avec la vitesse de balayage. La différence entre le potentiel du pic de réduction et le potentiel de réoxydation est également indépendante de la vitesse de balayage. Aucune information cinétique sur le transfert d'électrons ne peut être obtenue dans ce cas.

- **Dans le cas d'un système électrochimique lent (irréversible)**

Lorsque le transfert électronique est suffisamment lent vis-à-vis de la diffusion, le courant de pic reste proportionnel à la concentration analytique de l'espèce ox et à la racine carrée de la vitesse de balayage à 25°C par exemple.

$$I_p = 0{,}299.(\alpha n)^{1/2}.A.(D_{ox})^{1/2}.C_{ox}.v^{1/2} \quad (7)$$

La forme de la courbe I=f(E) reste indépendante de la vitesse de balayage mais dépend désormais du coefficient de transfert α .

$$\left|E_{P_C} - E_{P/2}\right| = \frac{0{,}048}{\alpha\, n} \text{ (volt)} \quad (8)$$

Le potentiel de pic par contre dépend de la vitesse de balayage

$$E_{P_C} = E_0 - \frac{1}{\alpha}\left\{0{,}067 - 0{,}059 \log K_S \frac{f_{ox}}{D_{ox}^{1/2}} + \frac{0{,}059}{2}\log(\alpha n V)\right\} \quad (9)$$

avec α : Coefficient de transfert, K_S: Constante de vitesse standard de la réaction électrochimique et f_{ox} : Facteur d'activité caractérisant l'éspèce réduite en solution.

- **Dans le cas d'un système électrochimique semi – rapide (quasi-réversible)**

A 25 °C, on a les relations suivantes:

$$I_p = 0{,}269.n^{3/2}.A.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}.v^{1/2}K(\Lambda,\alpha) \quad (10)$$

$$E_P = E_{1/2} - \frac{0{,}029}{n} E\ (\Lambda,\alpha) \quad \text{(Volt)} \quad (11)$$

$K(\Lambda,\alpha)$: Constante de vitesse en fonction de α et du paramètre adimensionnée Λ introduit par Matsuda **[9]**.

II.1.2.1.b. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels

- Nature de l'étape limitante

Si $I_p = f\left(v^{1/2}\right)$ est une droite, le transfert de charge est contrôlé par la diffusion.

Si $I_p = f\left(v^{1/2}\right)$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, une réaction chimique est couplée au transfert de charge.

Si $I_p = f\left(v^{1/2}\right)$ est une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'un phénomène d'adsorption.

- <u>Cinétique du processus à l'électrode</u>

Si $E_p = f\left(\log v^{1/2}\right)$ est une droite de pente nulle, le système est rapide.

Si $E_p = f\left(\log v^{1/2}\right)$ est une droite de pente différente de zéro et égale $\frac{30}{\alpha n}$ mV, le système est lent.

Si $E_p = f\left(\log v^{1/2}\right)$ est une courbe et $I_p = f\left(v^{1/2}\right)$ est une droite, le système est semi-rapide.

II.2.2. Voltampérométrie hydrodynamique

Lorsqu'on utilise une électrode plane tournante (électrode à disque tournant), la méthode est appelée voltampérométrie stationnaire. Sur une électrode tournante, le mode de transport de masse est alors limité, dans le cas des solutions électrolytiques agitées, à la convection et à la diffusion. Les équations donnant la relation entre le courant limite et les

caractéristiques propres au transfert de masse sur une électrode tournante ont été développées essentiellement par Levich **[16]** et Riddford **[17]**.

Ces auteurs ont montré que la théorie du disque tournant s'applique à des surfaces planes tournant autour d'un axe perpendiculaire à celle-ci avec une vitesse angulaire constante w.

Dans le cas d'un transfert de charge contrôlé uniquement par la diffusion des espèces en solution, l'expression de la densité du courant limite est donnée par la relation de LEVITCH :

$$I_l = 0{,}62\ nF\ D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C \qquad (12)$$

avec I_l: Courant limite en $mA.cm^{-2}$, n: Nombre d'électrons échangés, F: Faraday,
v: Viscosité cinématique du solvant ($cm^2.s^{-1}$), ω: Vitesse angulaire de rotation de l'électrode ($rd.s^{-1}$), C: Concentration de l'espèce en solution (M).

La relation (12) nous montre que, pour un courant limite contrôlé par la diffusion des espèces électroactives, dans les conditions expérimentales, le courant est fonction d'un seul paramètre ω; il y a proportionnalité entre I_{limite} et $\omega^{1/2}$. En effet, l'équation de LEVICH s'écrit:

$$\frac{1}{I_{lim}} = \frac{v^{1/6}}{0{,}62\ nFCD^{2/3}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \cdot = \frac{P}{\omega^{1/2}} \qquad (13)$$

où :I_{lim} ($A.cm^{-2}$), D: Coefficient de diffusion en cm^2/s, v: Viscosité cinématique en cm^2/s, C_{ox}: Concentration de l'espèce électroactive (M), w: Vitesse angulaire en $rd.s^{-1}$, n: Nombre d'électrons mis en jeu et F: Faraday.

où P : est la pente de la droite $\frac{1}{I_{lim}} = f(\frac{1}{\omega^{1/2}})$, donc

$$D = \left[\frac{v^{1/6}}{0{,}62\ nFC} \times \frac{1}{P}\right]^{3/2} \qquad (14)$$

La détermination de la vitesse de corrosion est essentielle pour mieux comprendre le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques.

II.2.3. Détermination de la vitesse de corrosion

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. Un modèle simple basé sur la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques permet de dériver cette équation. La réaction (3) implique le transfert des électrons entre les ions oxydes et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.

La densité de courant i est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique i_c:

$$i = i_a + i_c \qquad (15)$$

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i, est proportionnelle à la vitesse de réaction v (mol $m^{-2}s^{-1}$).

$$i = n\,F\,v = F\,(v_a - v_c) \qquad (16)$$

avec: n: nombre d'électrons échangés, F: Faraday = 96500, v_a: vitesse d'oxydation et v_c: vitesse de réduction.

Les vitesses v_a et v_c sont respectivement proportionnelles aux concentrations de M et M^{n+} à la surface de l'électrode et elles suivent la loi d'Arrhenius.

$$v_a = \acute{K}_a C_{red,s} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \qquad (17)$$

$$v_c = \acute{K}_c\, C_{ox,s} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \qquad (18)$$

où: $\acute{K}_a$ et $\acute{K}_c$: sont des constantes, $C_{ox,s}$: Concentration de l'espèce qui s'oxyde et $C_{red,s}$: Concentration de l'espèce qui se réduit.

ΔG_a^* et ΔG_c^* les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

L'enthalpie libre d'activation dépend de la différence de potentiel à travers la double couche Δφ. Les équations suivantes permettent d'exprimer les enthalpies libres d'activation:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha\,F\,\Delta\varphi \qquad (19)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* - (1-\alpha)\,F\,\Delta\varphi \qquad (20)$$

$\Delta G_{a,ch}^*$ et $\Delta G_{c,ch}^*$: représentent les enthalpies libres d'activation chimique.

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha > 1$).

Pour obtenir l'équation de Butler-Volmer, on rassemble les termes qui ne dépendent pas du potentiel dans les constantes $\ddot{K}_a$ et $\ddot{K}_c$

$$\ddot{K}_a = \acute{K}_a \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{a,ch}}{RT}\right) \quad (21)$$

$$\ddot{K}_c = \acute{K}_c \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{c,ch}}{RT}\right) \quad (22)$$

Avec (16) et ((17)-(18)), cela donne :

$$v = \ddot{K}_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \Delta\varphi\right) - \ddot{K}_c C_{ox,s} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (23)$$

On mesure le potentiel de l'électrode de travail E par rapport à une électrode de référence, dont le potentiel est constant.

$$E = \Delta\varphi + \text{constant} \quad (24)$$

En introduisant (23) dans (24), puis en rassemblant les termes constants dans K_a et K_c, on obtient :

$$v = K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{Ox,s} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad (25)$$

On remplace l'équation (25) dans (16):

$$i = nF \left(K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{Ox,s} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right)\right) \quad (26)$$

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles:

$$E = E_{rev}: \qquad i = i_a + i_c = 0 \quad (27)$$

Par conséquent:

$$i_{a(ren)} = - i_{c\,(rev)} = i_0 \quad (28)$$

L'équation (28) définit la densité de courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. Cette nouvelle caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre.

Donc :

$$i_0 = nF\, Ka\, C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E_{rev}\right) = nF\, Kc\, C_{Ox,b} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_{rev}\right)) \quad (29)$$

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces Ox et Red impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte la relation (26) devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \qquad (30)$$

η : la surtention ($\eta = E - E_{rev}$) et β_a et β_c : les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \qquad (31)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \qquad (32)$$

L'équation (30) définie pour un transfert de charge pur peut être appliquée à un phénomène mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution dit moteur de corrosion. On se ramène à une équation de la forme:

$$i = i_{corr}\ [\exp(\alpha nF(e-e_{corr}) / RT) - \exp(-\beta\, nF(e-e_{corr}) / RT) \qquad (33)$$

avec: i_{corr}: courant de corrosion, e_{corr} : potentiel de corrosion, α: coefficients de transfert anodique du couple redox (M/M^{n+}) et β:coefficients de transfert cathodique du couple redox présent dans le système.

La détermination de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (33). Les lois de Tafel et de Stern et Geary sont établies dans ce but.

a/ Loi de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion (e_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques définies pour des systèmes gouvernés par le transfert de charge pur, pour des surtensions élevées $e >> e_{corr}$ (domaine anodique) ou $e << e_{corr}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les pentes de Tafel (β_a et β_c).

$\eta >> 0$

$$i = i_{corr} \exp(\alpha nF(e-e_{corr}) /RT) \quad (34)$$

$$\ln i = \ln i_{corr} + \alpha nF (e-e_{corr}) /RT) \quad (35)$$

On a alors:

$$e - e_{corr} = (\ln i - \ln i_{corr}) RT/ \alpha n \quad (36)$$

La relation (28) montre une variation linéaire ln i = *f* (e), qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme:

$$\eta_a = a+ \beta_a \log i \quad (37)$$

avec :

β_a : pente anodique de la droite de Tafel = 2,3 RT/αn F

$$\eta <<0 \qquad i = i_{corr} \exp(-\beta nF(e-e_{corr}) / RT) \quad (38)$$

d'où:

$$\eta_c = b + \beta_c \log i \quad (39)$$

avec: β_c: pente cathodique de la droite de Tafel = -2,3 RT/ βn F

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion « e_{corr} » où elles se coupent nous donnent le courant de corrosion «i_{corr} ». Pour déterminer exprimentalement ces parametres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en géneral préferable, car elle me en evidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.3).

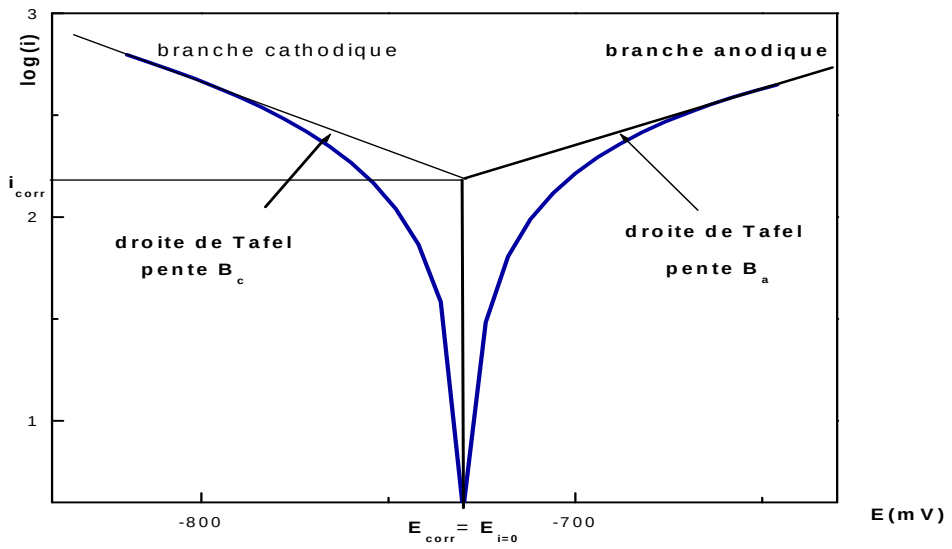


Figure II.3: Courbe de Tafel.

b / Loi de Stern et Geary

Cette relation est établie pour la mesure de la résistance de polarisation «Rp».

La loi de Stern et Geary utilise une propriété particulière de la courbe $i=f(e)$ au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué est tel que:
$e - e_{corr} = \Delta e$ qui tend vers zéro.

Un développement limite au premier ordre de l'équation (43) aboutit à la relation de Stern et Geary.

$$i = i_{corr} \; [\; [(e-ecorr) / \beta_a]-[\; (e-e_{corr}) / \beta_c)] \;] \qquad (40)$$

$$\Delta i = i_{corr} \; [\; [(1+2,3\,\Delta e) / \beta_a)-((\; 1+2,3\Delta e) / \beta_c)] \;] \qquad (41)$$

$$\Delta e/\Delta i = 2,3\; i_{corr}\,(1/\beta_a+1/\beta_c) = 2,3/\beta_a+(1/\beta_c).1/i_{corr} \qquad (42)$$

$\Delta e/\Delta i$: correspond à la résistance de polarisation (Rp)

donc:

$$Rp = (1/2,3\; i_{corr})\; \beta_a\, \beta_c / (\beta_a+\beta_c) = \beta_a\, \beta_c / 2,3(\beta_a+\beta_c)\; i_{corr} \qquad (43)$$

L'expression (43) établit une relation de proportionnalité inverse cependant, la valeur de i_{corr} ne peut être déduite de la valeur de Rp que si la quantité $(\beta_a\beta_c/(\beta a+\beta_c)$ est connue, c'est à dire si les valeurs des pentes de Tafel sont elles mêmes connues. Dans le cas contraire, on peut cependant remarquer que le rapport $(\beta_a\beta_c/2,3(\beta a+\beta_c))$ est toujours centré autour d'une valeur moyenne de 10 mV avec des écarts extrêmes de ±10mV. Il sera donc toujours possible, à partir de la mesure de Rp de déterminer avec une bonne précision la valeur du courant de corrosion, on aura:

$$i_{corr} = \beta / Rp \qquad (44)$$

En présence d'un inhibiteur de corrosion, le courant de corrosion i_{corr} est réduit à des valeurs suffisamment faibles et à partir de l'exploitation des droites de Tafel nous pouvons évaluer le taux d'inhibition de la corrosion, et ce suivant l'expression:

$$\tau_{inh}\,(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \qquad (45)$$

avec :

$\tau_{inh}\,(\%)$: Le taux d'inhibition

i_{corr}: courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i'_{corr}: courant de corrosion en présence d'inhibiteur

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel est assuré par un potentiostat type Voltalab 40 (Radiometer), assisté par micro-ordinateur qui est constitué des éléments

suivants : Un potentiostat/galvanostat 100/1A type DEA 332 ET une interface électrochimique type IMT 101 doté d'un logiciel Voltamaster 4.

II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans différents processus électrochimiques **[18, 19].** Cette méthode fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation 2πf, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z (2πf), qui dépend de la pulsation 2πf **(**Figure II.4**).**

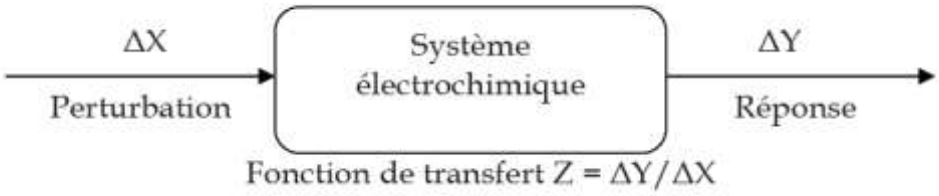


Figure II.4 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation 2πf (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Le signal d'entrée est donné par:

$$e = E.\sin(\omega t) \quad (46)$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I.\sin(\omega t + \varphi) \quad (47)$$

où:

φ: angle de phase.

ω: la pulsation, (ω =2πf).

Au cours de cette étude, Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système (Figure II.5).

$$Z = e/i \quad (48)$$

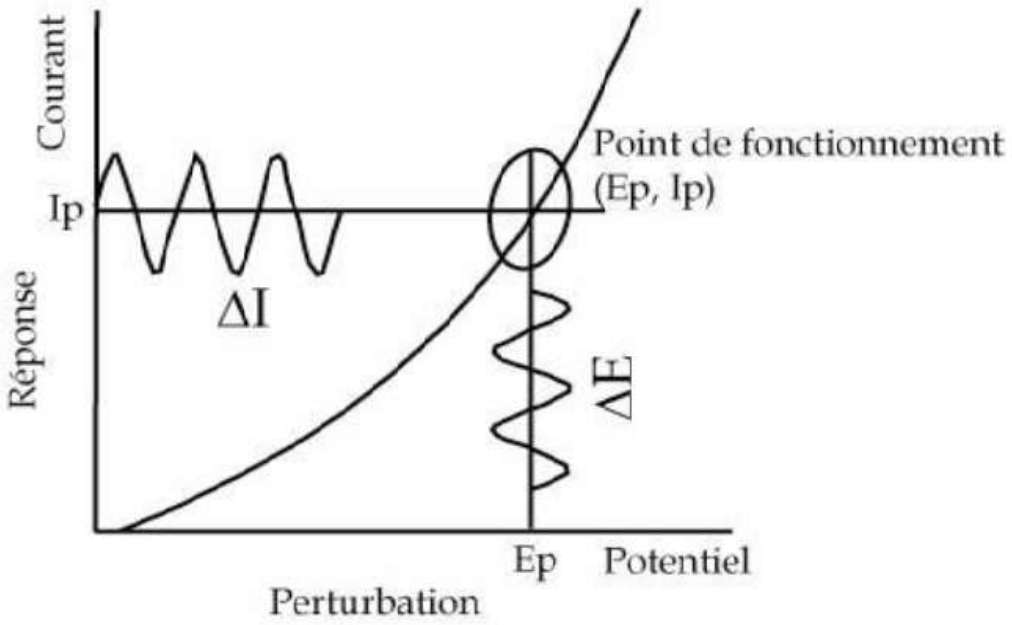


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

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, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques (Figure II.6).

En prenant en considération la capacité de la double couche C_{dl}, on est conduit au circuit équivalent de Randles (Figure II.7) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_t en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite a 45°; représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe.

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}).

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre la figure II.6:

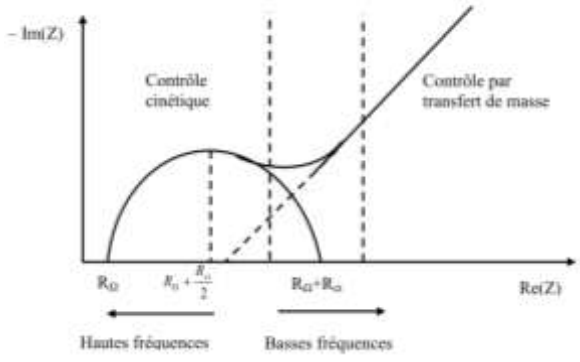


Figure II.6 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.

Circuit électrique équivalant à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalente simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités (Figure II.7) et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

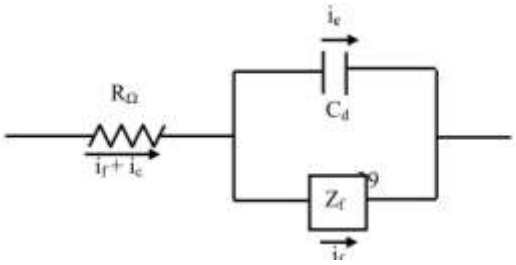


Figure II.7: Circuit équivalente d'une cellule électrochimique.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge du la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (Re) en série dans le circuit.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert Z (2πf) sont couramment utilisées.

• L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire - Im Z (2πf) en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert Re Z (2πf). Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

• L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert ln [Z (2πf)] ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence ln (f). Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été utilisée dans notre cas. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

Dans le cas de notre cellule, des diagrammes d'impédance à circuit ouvert ont été tracés dans le domaine allant de 100KHz à 5 mHz au moyen d'un Voltalab PGZ 301.

II.3.Appareillages utilisés et conditions opératoires

II.3.1. La voltampérométrie cyclique

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule munie d'un couvercle à 4 orifices permettant de placer en position fixe nos éléments de travail (Figure II.8):

L'électrode de travail (ET):

Un carbone vitreux de 3 mm de diamètre pour l'étude de la cinétique des produits synthétisés. Elle est polie avant chaque utilisation à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie, lavée à l'acétone et enfin séchée.

Un acier doux F10 de forme cylindrique de 6mm de diamètre pour l'étude de l'efficacité inhibitrice du ligand.

L'électrode auxiliaire (EA) en platine assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle est placée en proximité de l'électrode de travail afin d'homogénéiser le champ électrique.

L'électrode de référence (ER) est de type Tacussel au calomel saturé ou au mercure-oxyde mercureux (Hg/HgO). Elle est placée le plus prés possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique.

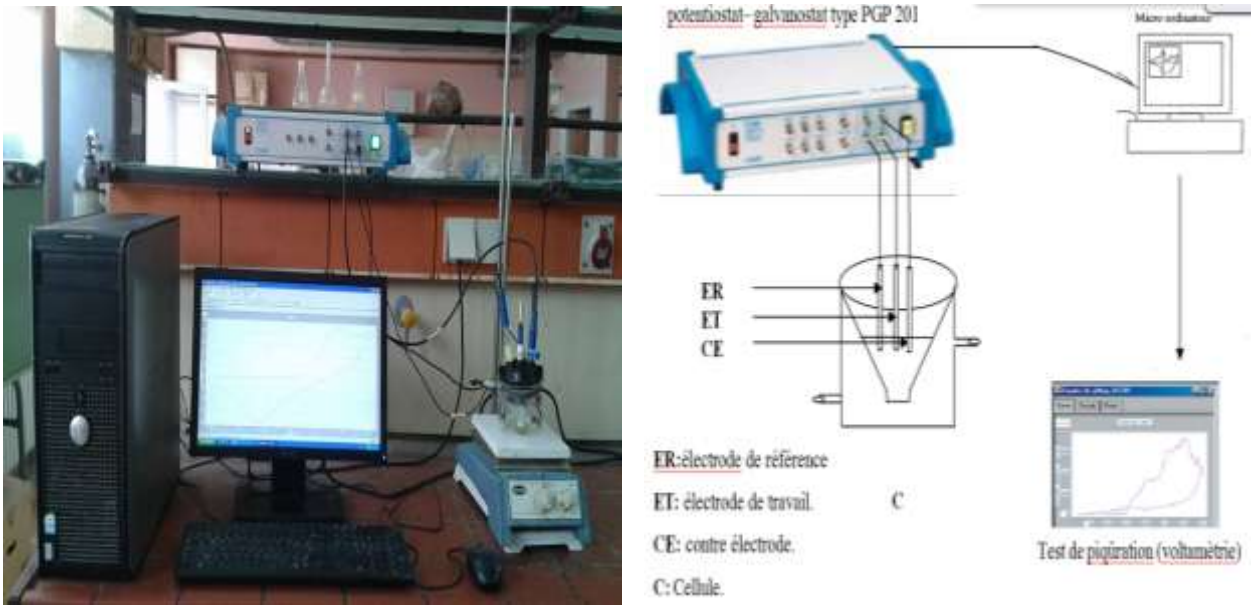


Figure II. 8: Dispositif expérimental (la cellule et le voltalab 40).

Dans la cellule qui est constituée d'un seul compartiment et munie d'un couvercle à plusieurs orifices servant à l'entrée des électrodes et du tube de dégazage, nous avons fait dissoudre 193.7 mg du tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) comme électrolyte support (0,1M) dans 5 ml de N, N Diméthylformamide (DMF) pour obtenir la solution électrolytique. La solution à étudier est dégazée pendant au moins 15 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air. Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante. Les solutions d'études étaient préparées par dissolution de ligand et des complexes dans un volume de 5 ml, la concentration en espèce électroactive était toujours de 10^{-3}M. Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des voltammogrammes cycliques étaient comprises entre 25 et 800 mV/s.

La pureté du milieu de travail est vérifiée par la mesure du courant résiduel et le domaine d'électroactivité.

II.3.2. Le pouvoir inhibiteur

Le métal étudié est un acier doux et le milieu environnant simulant l'eau interstitielle des pores du béton, est un milieu alcalin. Ce milieu devient très corrosif s'il contient une quantité suffisante d'ions chlorures 0.8M.

La solution électrolytique est préparée presque avec la même composition chimique que celle de la phase liquide interstitielle d'un béton âgé de 7 jours [64]:

Hydroxyde de potassium (KOH)= 39 g/l et l'oxyde de calcium (CaO) = 0,128 g/l.

Le pH de la solution simulant l'eau interstitielle du béton est de l'ordre de 13,5. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et en milieu aéré.

II.3.3.1. Inhibiteur étudié

Dans notre étude l'inhibiteur utilisé est la base de Schiff le bis-[5-méthoxysalicylidene]-2.3-diimino pyridine et son complexe de fer. Ces inhibiteur sont utilisés avec des concentrations: 10^{-3} M < C_{inhib} < 10^{-6}M .

II.3.3.2. Matériau étudié

L'acier ordinaire F10 selon la nomination du fournisseur retenu dans notre étude est destiné à la construction et est utilisé comme armatures du béton. Sa composition en élément autre que le fer est donnée dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.1: Composition de l'acier de construction F10.

éléments	**C**	**S**	**Mn**	**Si**
%	0,1	0,07	0,07	0,15

II.3.3.3. Préparation de la surface

La surface de l'acier est décapée initialement par un polissage chimique avec l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 mn. Après l'avoir rincée à l'eau distillée, un polissage mécanique de la surface de l'électrode avec du papier abrasif à différentes granulométries est effectué. On rince de nouveau l'électrode à l'eau distillée, puis nous procédons à un décapage avec la pâte d'alumine (Al_2O_3), puis on rince à l'eau distillée. L'électrode présente ainsi une surface très lisse permettant des résultats reproductibles.

II.3.3.4. Choix de la vitesse de balayage

L'état stationnaire étant lent à établir dans la plupart des cas, le tracé des courbes courant-tension est délicat. Pour cette raison, le choix de la vitesse de balayage peut être

rigoureux. Après plusieurs essais et d'après la littérature, nous avons optés pour une vitesse de 10 mV/s. Cette dernière, nous permet une bonne reproductibilité des résultats.

II.3.3.5. Conditions de polarisation

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à (-1000 mV jusqu'à 0 mV) pour la partie cathodique et de (0 mV jusqu'à 1200 mV) pour la partie anodique par rapport à Hg/HgO. Le découpage des voltampérogrammes cycliques s'avère très utile pour nos essais pour illustrer les pics d'oxydation. Pour le tracé des courbes de Tafel le domaine de polarisation est limité de 180 mV/ (Hg/HgO) de part et d'autre du potentiel de corrosion

II.4. Réactifs, solvants, solution et matériau utilisés

Tous les produits chimiques, reactifs utilisés sont de provenance Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés sans purification préalable. Il s'agit des molécules suivantes :

Les reactifs : 5-méthoxy-2-hydroxybenzaldehyde, le 2,3-diaminopyridine, des acétates des métaux de transition $M(II)(OAc)_2.xH_2O$ (M : (M : Nikel(II); Cuivre(II) ; Zinc(II); Cobalt(II); Manganèse(II); Fer (II)). Chlorure de sodium NaCl, L'hydroxyde de potassium KOH

Les solvants des réactions sont des solvants de qualités (Fluka, Aldrich ou Biochem). Parmi les solvants standards qu'on a utilisés : méthanol (MeOH), dichlorométhane (CH_2Cl_2), diméthylformamide (DMF) et l'acétone.

Références bibliographiques

[1] J.M. Bobbitt, A.E.Soh Warting et R.J.Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar Editeur 1972.

[2] B. Paula Yurkanis, Chimie organique: fondements et applications, Éditeur 2012

[3] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti et G. Pelizzi, Inorg. Chim.Acta., 292 (1999) 121.

[4] R.M. Silverstein, G. C. Basler et T. C. Morill. Identification Spectrométrique de Composés Organiques, 5 Edition, (1998) France.

[5] G. Burgot et J.L Burgot, Methodes instrumentales d'analyse et d'applications. Ed. médicales internationales, 2002.

[6] J.E. Randels, Trans. Farad. Soc., 44 (1948) 327.

[7] A. Sevick, Coll. Crech. Comm., 13 (1953) 349.

[8] P. Delhay et J. Amer, Chem. Soc., 75 (1953) 1190.

[9] H. Matsuda et Y.Ayabe, Z. Electrochem., 59 (1955) 494.

[10] R.S. Nicholson et I. Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 706.

[11] R.S. Nicholson et I.Shain, Anal. Chem., 37 (1965) 178.

[12] J.M. Saveant et E. Vianello, Electrochim. Acta., 12 (1963) 905.

[13] J.M. Saveant et E. Vianello, Electrochim. Acta., 12 (1967) 629.

[14] J.M. Saveant, Rev. Chim. Minérale, 5 (1968) 477.

[15] L. Nadjo et J.M. Saveant, J. Electronal. Chem., 48 (1973) 113.

[16] V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, 78 (1962).

[17] A.C. Riddford, Advance Electrochem. Eng., **4** (1966) 47.

[18] S. Franger, thèse de Doctorat, université Paris 6, France (2001).

[19] V. Mei-Wen Huang W, Shao-Ling, E. Mark. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier, Electrochimica Acta 56 (2011) 8048–8057.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation physico-chimique

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique du ligand base de Schiff non symétrique bis-[5-méthoxysalicylidène]-2,3-diaminopyridine (H_2L) et de ses complexes des métaux de transition

Introduction

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques possèdent un vaste domaine d'application **[1-11].** La préparation de ce type de composés a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux au cours de ces dernières années **[12-22].** Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en chimie de coordination vu leur grand pouvoir chélatant **[23-25]**. Les travaux de littérature **[26-29]** ont reçu une attention importante de la synthèse des complexes de métaux de transition avec des ligands tétradentates bases de Schiff dérivés du 2,3-diaminopyridine et de salicylaldéhyde.

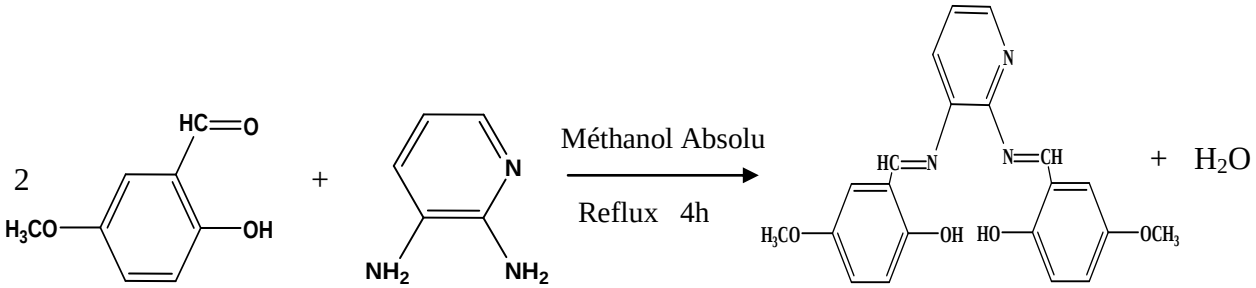
Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand base de Schiff tétradentate H_2L ainsi que ses complexes correspondants des métaux de transition, le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, le manganèse et le fer Les composés synthétisés ont été identifiés par microanalyse et caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques d'analyse à savoir: la spectroscopie infra-rouge, la spectrophotométrie ultraviolet visible, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie de masse. La pureté de ces composés est contrôlée par chromatographie sur couche mince, sur des plaques en gel de silice, avec un éluant convenable pour chaque composé. La diffraction des RX a permis la résolution structurale du ligand H_2L et de son complexe de cuivre(II) ($CuLH_2O$).

III. 1. Synthèse du ligand H_2L

Généralement les bases de Schiff sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une amine. Cette réaction est une attaque nucléophile de l'atome d'azote d'amine sur le carbonyle du salicylaldéhyde ayant pour résultat un composé intermédiaire (carbinolamine) instable. L'élimination d'une molécule d'eau de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine **[7].**

Pour la synthèse du ligand H_2L, nous avons suivi la méthode décrite par la littérature **[7, 30, 31].** Nous avons utilisé l'aldéhyde (5-méthoxy-2-hydroxybenzaldehyde) et la diamine (2,3-diaminopyridine).

Le schéma réactionnel global est représenté ci-dessous:



Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 220 mg (2 mmol) du 2,3-diaminopyridine dissout dans 8 ml de méthanol (MeOH), sont ajoutés 608 mg (4 mmol) du 5-méthoxy-2-hydroxybenzaldehyde dissout dans 8 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant quatre heures sous atmosphère d'azote. Le précipité observé à la fin de la réaction est récupéré et rincé plusieurs fois avec le méthanol puis à l'éther diéthylique. La pureté du ligand a été contrôlée par CCM en utilisant le raport 9.5/0.5 (v/v) de dichlorométhane /méthanol (CH_2Cl_2/MeOH) comme éluant. Le précipité est recristallisé dans le méthanol. Le produit formé est de couleur rouge avec un rendement de réaction égale à 74 %.

Le rapport frontal, la température de fusion, la conductivité électrique et les résultats de l'analyse élémentaire déterminés sont illustrés dans le tableau III.1. Ces données ont permis de proposer la formule moléculaire du ligand H_2L schématisée ci-dessus. La valeur de la conductivité indique que le composé est non électrolytique **[32, 33].**

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du ligand H_2L.

Formule brute	**R_t %**	**T_f (°C)**	**R_f**	**Λ_M ($\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$)**	**%:** Calculé **(trouvé)** **C (%)**	**H (%)**	**N (%)**
$C_{21}H_{17}N_3O_4$ **(H_2L)**	74	128	**0.55**	08.44	66.83 **(66.42)**	05.07 **(05.11)**	11.13 (**11.20)**

R_f : Rapport frontal par rapport à l'éluant CH_2Cl_2/MeOH : 9.5/0.5, v/v.

R_t : Rendement (%).

T_f : Température de fusion.

Λ_M : Conductivité électrique.

III.1.1 Caractérisation spectrale du ligand et identification de sa structure

III.1.1.1 Analyse par spectroscopie de masse SM

Le spectre de masse du ligand (Figure III.1) présente un pic correspondant à une masse moléculaire (M^+) m/z égale à 378.148 (100%). Cette masse est identique à celle obtenue par analyse élémentaire.

Les fragments de masse [M^+ + $1H^+$] m/z 379.151 (20 %) et [M^+ + $2H^+$] m/z 380.153 (2.85 %) correspondant respectivement à l'addition de un et deux protons.

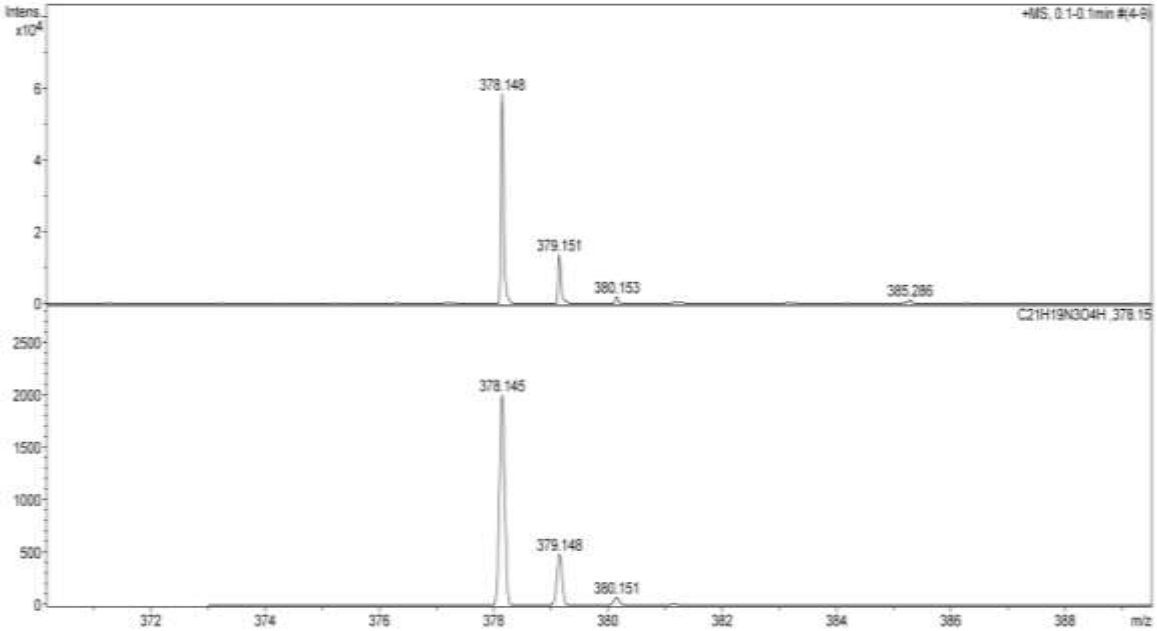


Figure III.1 : Spectre de masse du ligand H_2L.

III. 1.1.2. Analyse par ^{1}H RMN

Le spectre RMN du proton[1] (Figure III.2) du ligand enregistré dans $CDCl_3$ à température 300K confirme la condensation entre le dérivé salicylaldéhyde et le diaminopyridine.

Le spectre fait apparaître un singulet à 3.82ppm attribué au signal des six protons méthyliques. Les deux déplacements chimiques (δ) pour les protons pyridiniques sort à 7,60 ppm et 8.40ppm sous forme de deux doublés. Les protons aromatiques sortent sous forme de multiplets entre 6.85 et 7.60ppm.

Nous observons aussi deux singulets à 8.60ppm et 9.50ppm correspondants aux deux protons du groupement azométhine CH=N **[34].** La différence entre les deux déplacements chimiques Δδ [H6, H14] est dû au fait que le H 6 est en forte interaction avec l'azote du pont pyridinique.

Les deux singulets apparaissant à 12.40ppm et 12.95ppm correspondant aux deux protons de la fonction OH phénolique.

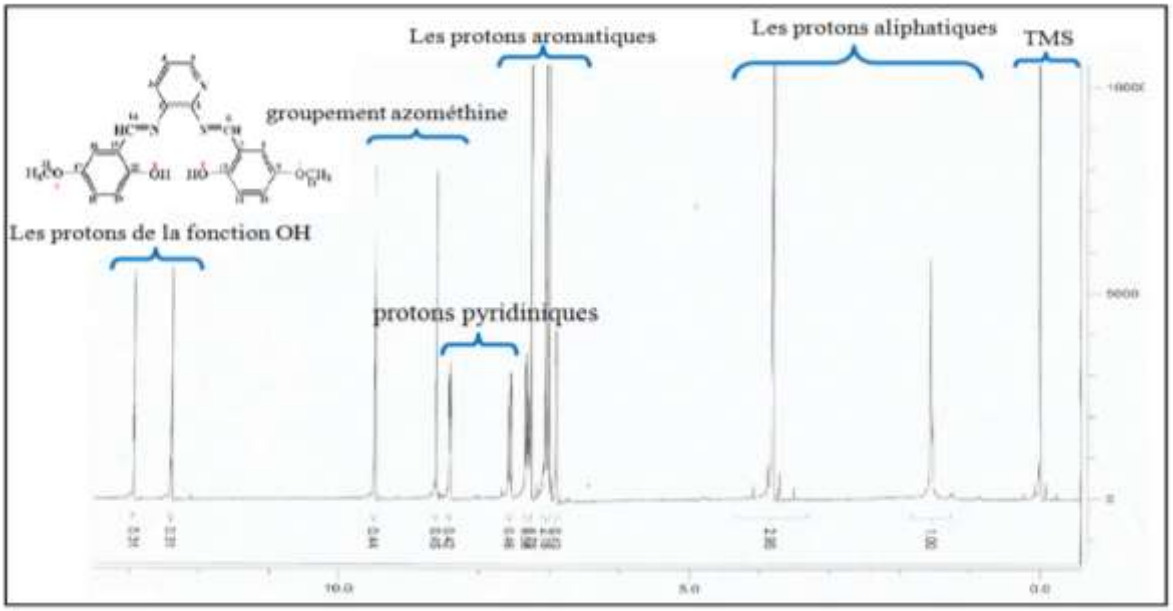


Figure III. 2 : Spectre RMN ^{1}H du ligand H_2L dans $CDCl_3$.

III.1.1.3. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible

La figure III. 3 illustre le spectre UV-Visible du ligand H_2L. Il présente trois bandes d'absorption intenses. La première apparaît à 276 nm est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement pyridine et la deuxième ainsi que la troisième sont observées à 337 et 369 nm, sont assignées à la transition **n** $\rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine C=N **[35,36].**

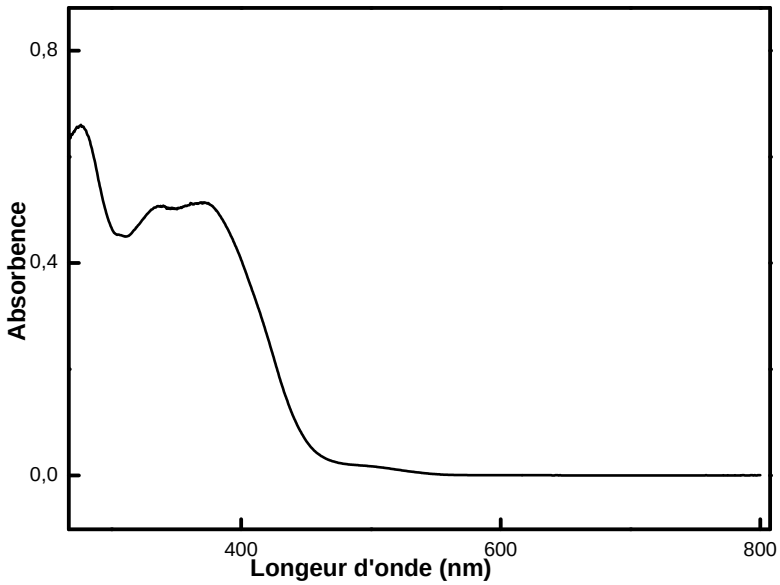


Figure III. 3: Spectre UV –Visible du ligand H_2L.

III.1.1.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infra- rouge

La spectroscopie infra-rouge nous a aussi informée sur l'identification de la structure du ligand. La figure III.4 représente le spectre IR du ligand bis-[5-méthoxysalicylidène]-2,3-diaminopyridine. On note l'absence des bandes caractéristiques du groupement amine (NH_2), du 2,3-diaminopyridine et celui du carbonyle (C=O) du méthoxy-2-hydroxybenzaldehyde ainsi que l'apparition d'une intense bande d'absorption pointée à 1629.16cm^{-1} correspondant à la vibration C=N du groupement azométhine **[37,38].** Ceci confirme la formation de la base de Schiff H_2L. On observe également la présence de la double liaison du cycle aromatique C=C à 1488.70-1559.20cm^{-1} et deux bandes de vibration d'élongation de la liaison C-O phénolique vers 1259.24cm^{-1} et 1273.01cm^{-1} **[39].** Une bande unique relativement forte, située à environ 820.77-765.93cm^{-1}, indique les vibrations des groupements C-H adjacents dans les noyaux aromatiques. Le spectre présente aussi deux pics pointue à 3280 et 2832.26 cm^{-1}, attribués à la vibration de la fonction OH **[13].**

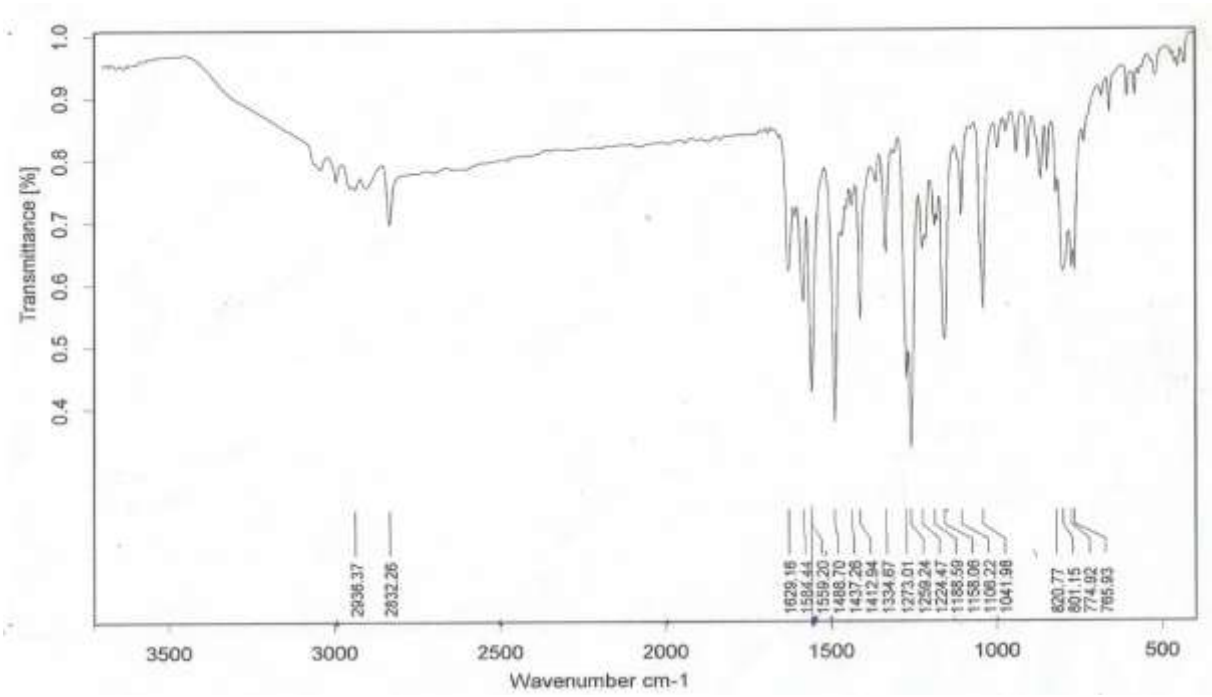


Figure III. 4: Spectre IR du ligand H_2L.

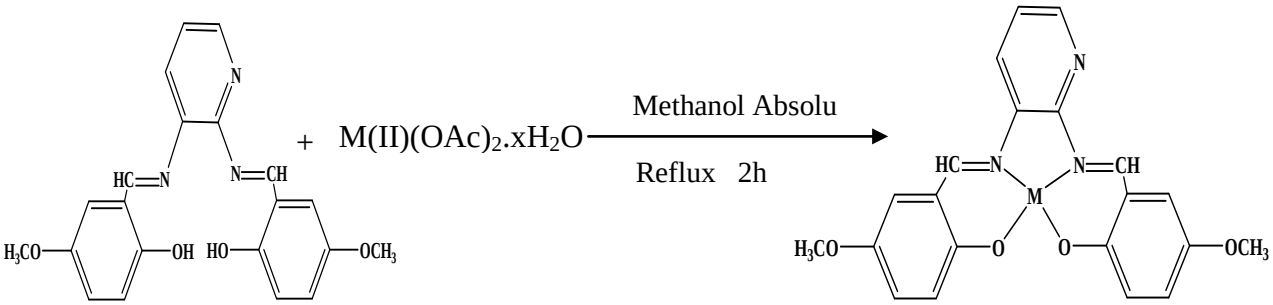
III.2. Synthèse des complexes

Au cours de ces dernières années, nombreux et différents complexes bases de Schiff ont été synthétisés vu leur large et importantes applications dans divers domaines tel que la chimie de coordination, la catalyse homogène et hétérogène, la chimie enzymatique et

moléculaire, en médecine comme agents antibactériens ou anticancéreux, dans le traitement des eaux et aussi comme des inhibiteurs de corrosion.

Cette grande importance des complexes des métaux de transition avec les bases de Schiff nous a incité à réaliser une série de synthèse de nouveaux complexes en réagissant le ligand H_2L avec des acétates des métaux de transition $M(II)(OAc)_2.xH_2O$ (M: Nickel(II); Cuivre(II); Zinc(II); Cobalt(II); Manganèse(II) et Fer(II)) dans le MeOH. Un cristal vert avec le complexe de Cuivre (II) est obtenu.

La réaction de la préparation des complexes bases de Schiff tétradentates non-symétriques est présentée ci dessous:



M = Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) et Fe(II).

Dans un ballon de 50 ml, nous avons introduit 0.498 mg (2 mmol) d'acétate hydraté $M(II)(OAc)_2.xH_2O$ (M: Ni(II); Cu(II) ; Zn(II); Co(II); Mn(II) et Fe(II)) dissout dans 10 ml de méthanol. A cette solution, on a ajouté 5 ml de méthanol contenant 2 mmol (0.152 g) de ligand base de Schiff H_2L. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2h sous atmosphère d'azote. A la fin de la réaction, on récupère un solide qui est lavé plusieurs fois avec du méthanol puis à l'éther. La pureté est contrôlée par CCM (gel de silice) avec le CH_2Cl_2/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Les points de fusion mesurés pour ces complexes sont supérieurs à 249°C.

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes synthétisés et les résultats de l'analyse élémentaire présentés dans le tableau III.2, montrent que les complexes cristallisent avec un ligand et une ou deux molécules d'eau à l'exception du complexe du manganèse qui cristallise avec deux molécules d'acétates.

Tableau III. 2: Caractéristiques physico-chimiques et microanalyse des complexes

Formule brut	Couleurs	R_f %	T_f (°C)	R_f (dichloro methane)	Λ_M ($\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$)	% : Calculé **(trouvé)** C (%)	N(%)	H(%)
$NiL(H_2O)$	Marron	77	>300	0.66	22.91	55.79 **(54.88)**	04.24 **(04.12)**	09.29 **(09.29)**
$CuL(H_2O)$	vert	70	>300	0.79	22.94	55.20 **(54.78)**	04.19 **(04.12)**	09.20 **(09.17)**
$ZnL(H_2O)$	Orange	80	>300	0.82	14.83	54.98 **(54.80)**	04.17 **(04.13)**	09.16 **(08.98)**
$MnL(CH_3CO_2^-)_2$	Marron	85	249.3	0.67	2.31	54.75 **(53.19)**	04.19 **(03.96)**	07.66 **(07.96)**
$CoL(H_2O)_2$	Marron	70	>300	0.76	3.21	53.63 **(55.43)**	04.50 **(04.46)**	08.93 **(08.84)**
$FeL(H_2O)$	Marron foncé	60	>300	0.68	2.03	56.14 **(55.84)**	04.23 **(03.78)**	09.35 **(9.21)**

Nous observons que la couleur des complexes et leurs points de fusion sont différents de ceux du ligand correspondant. Ce qui confirme la coordination du ligand avec le métal. Les rendements de synthèse des composés sont remarquables et sont supérieurs à 60 %. On remarque aussi que les températures de fusion des complexes dépassent 249°C, ce qui montre la stabilité des structures de nos complexes.

Les mesures conductimétriques de 5 ml d'une solution de DMF millimolaire des complexes sont consignées dans le tableau précédent. Les valeurs de la conductivité des solutions fraîchement préparées sont relativement faibles et indiquent que ces composés ne sont pas des électrolytes **[32, 33].** Les solutions restent toujours neutres. Les complexes sont stables en solution.

III.2.1. Caractérisation spectrale des complexes et identification de leurs structures

III.2.1.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres UV-Visible des complexes de nickel ($NiL(H_2O)$), cuivre ($CuL(H_2O)$), zinc ($ZnL(H_2O)$), manganèse ($MnL(CH_3COO^-)_2$), cobalt ($CoL(H_2O)_2$) et fer ($FeL(H_2O)$) ont été réalisés á température ambiante entre 200 et 800nm, dans le DMF (Figure III.5). Les valeurs en nm des différentes bandes d'absorption caractéristiques de ces complexes sont regroupées dans le tableau III.3.

Ces spectres révèlent les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et n $\rightarrow \pi^*$ avec un déplacement de λ_{max} par comparaison au spectre du ligand (Figure III.3) et l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions corresponds aux transfert de charge, dite bande de transition **d→ d [11] . C**e qui confirme la coordination au métal et la formation des complexes. Les bandes observées, caractéristiques des complexes se situent aux longueurs d'onde ; 512 ($NiL(H_2O)$), 458

($CuL(H_2O)$), 443 ($ZnL(H_2O)$), 522 ($MnL(CH_3COO^-)_2$), 489 cobalt ($CoL(H_2O)_2$) et 459 ($FeL(H_2O)$) nm.

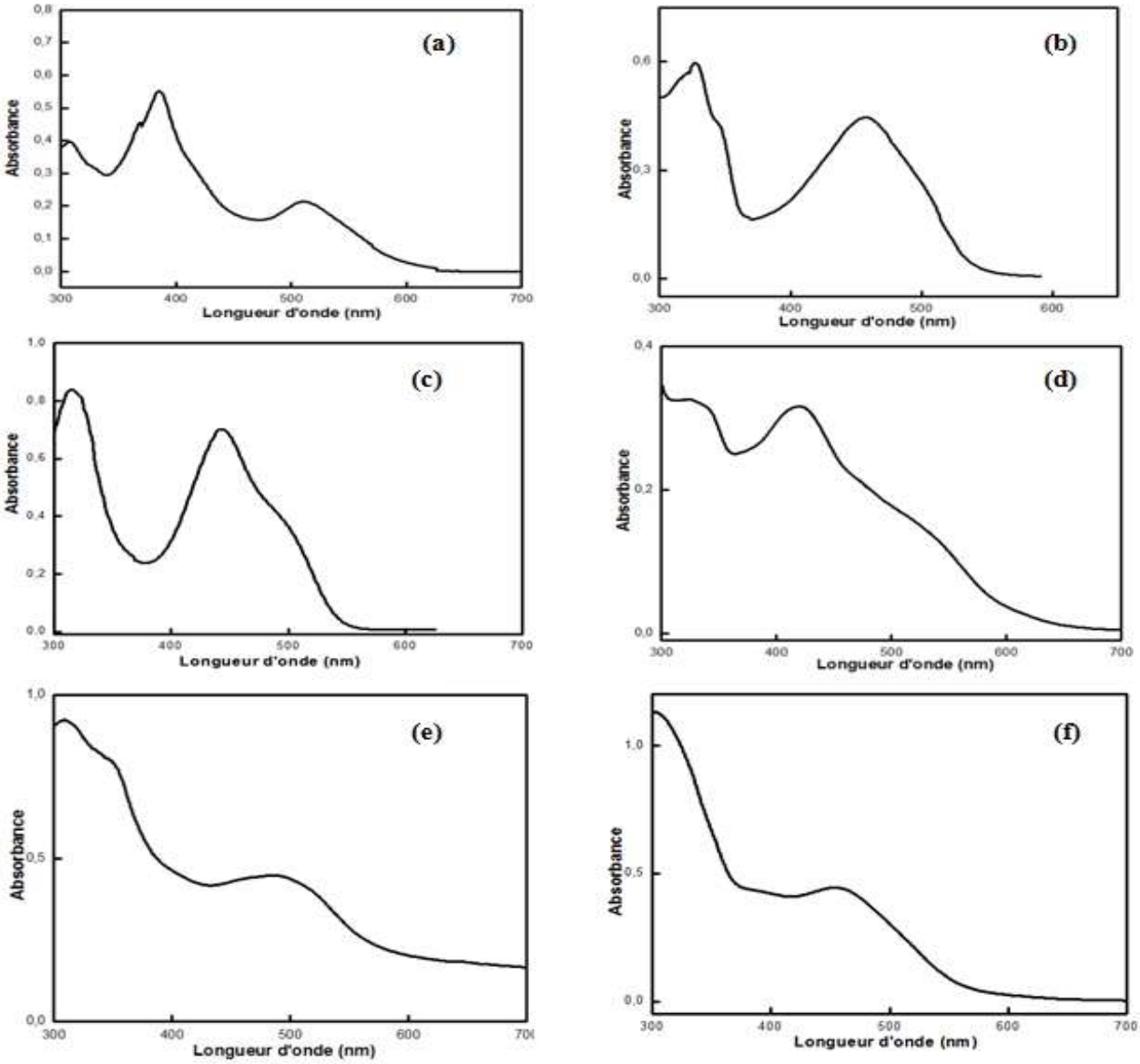


Figure III.5 : Spectres UV-Visible des complexes: (a) $NiL(H_2O)$, (b) $CuL(H_2O)$, (c) $ZnL(H_2O)$, (d) $MnL(CH_3COO^-)_2$, (e) $CoL(H_2O)$ et (f) $FeL(H_2O)$ enregistrés dans le DMF.

Les spectres électroniques de l'UV-visible donnent une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination des métaux avec les atomes N_2O_2.

Tableau III.3 : Bandes d'absorption UV-Vis des complexes.

Composés	**UV-VIS (solution : DMF)** λ_{max} **(nm**				**[ε] 10^{-3} (l $M^{-1}cm^{-1}$)**		
$NiL(H_2O)$	270	386	512		[72,268]	[55,182]	[21,345]
$CuL(H_2O)$	272	327	458		[65,885]	[59,742]	[44,650]
$ZnL(H_2O)$	281	315	443		[70,230]	[83,695]	[69,983]
$MnL(CH_3COO^-)_2$	267	329	422	464-633	[75.847]	[32.134]	[31.485]
$CoL(H_2O)_2$	310	347	492		[92.437]	[79.797]	[44.361]
$FeL(H_2O)$	303	459			[75.459]	[29.689]	

III.2.1.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra- rouge

Les spectres représentés dans la figure III.6 décrivent principalement les différents pics de vibration et de déformation caractéristiques pour les six complexes (a: $NiL(H_2O)$, b: $CuL(H_2O)$, c: $ZnL(H_2O)$, d: $MnL(CH_3COO^-)_2$, e: $CoL(H_2O)_2$ et f: $FeL(H_2O)$).

Le pic correspondant à la vibration v(C=N) de l'imine se déplace de 1629cm^{-1} vers les basses fréquences, à 1594cm^{-1}. Le déplacement bathochrome de la vibration v(C=N) implique la participation des atomes d'azote des groupements imines dans la coordination du cation **[40,42]**. La vibration de valence v(C-O) phénolique passe de 1277 sur le spectre du ligand à 1222cm^{-1} sur les spectres des complexes confirmant la participation du groupe phénolique dans la formation des complexes **[43]**. La liaison métal-ligand est confirmée par l'apparition de nouveaux pics situés dans les régions 515-562 et 417-490cm^{-1} dans les spectres des complexes métalliques, attribués respectivement à ν (M-O) et ν (M-N) **[44-46].**

Les principaux pics des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires des complexes sont présentées dans le tableau III.4.

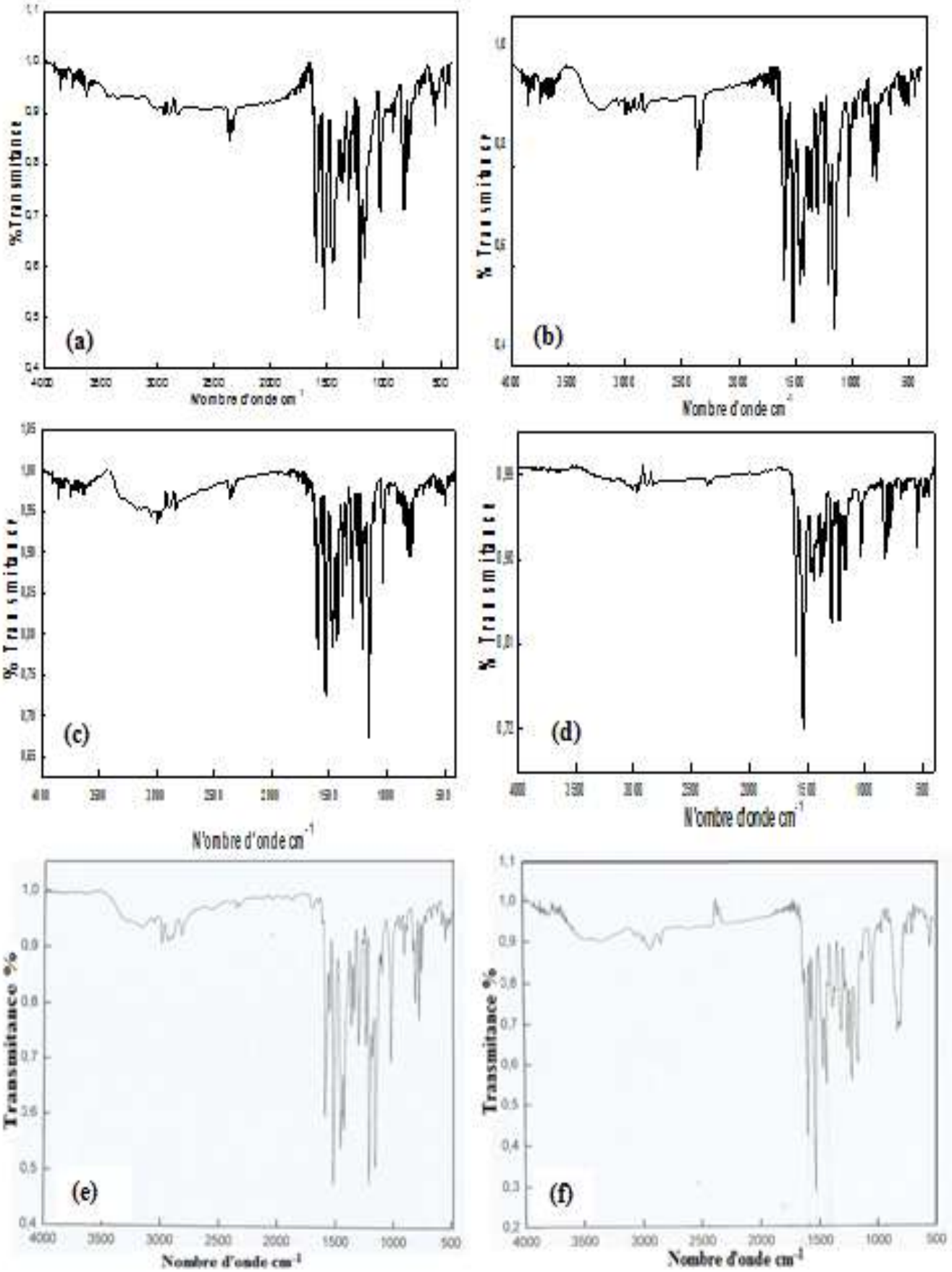


Figure III.6 : Spectres IR des complexes : (a) Ni L(H_2O), (b) CuL(H_2O), (c) ZnL(H_2O), (d) MnL**(**$CH_3CO^-{}_2)_2$, (e) CoL$(H_2O)_2$ et (f) FeL(H_2O).

Tableau III.4 : Résultats des analyses par IR des complexes.

Composés	**Infra-rouges (cm^{-1})**				
	ν (C=N Imine)	**ν (C=N Pyridine)**	**ν (C – O)**	**ν (M – N)**	**ν (M – O)**
$NiL(H_2O)$	1628	1563	1248	452	515
$CuL(H_2O)$	1602	1562	1244	451	558
$ZnL(H_2O)$	1597	1563	1246	417	550
$MnL(CH_3CO^-_2)_2$	1597	1531	1222	451	546
$CoL(H_2O)_2$	1580	1446	1241	-	553
$FeLH_2O$	1581	1526	1285	-	562

III.3. Caractérisation structurale du ligand H_2L et de son complexe $CuL(H_2O)$

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif périodique. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X.

La diffraction des rayons X sur un monocristal permet la localisation des positions atomiques constituant l'édifice moléculaire cristallin. Elle permet également, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable (de basse énergie) du système en terme de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion et d'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions de van der Waals...) assurant la cohésion cristalline. Elle fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors de l'interaction du ligand avec le récepteur.

Nous présentons et discutons dans la suite de ce chapitre la résolution structurale des monocristaux du ligand H_2L et de son complexe de cuivre (II) ($CuL(H_2O)$). La croissance du germe cristallin était réalisée par la méthode d'évaporation de solvant, dans le méthanol et le DMF pour le ligand et le complexe respectivement. Les résultats obtenus confirment les structures du ligand et du complexe proposées préalablement suite aux résultats des techniques spectroscopiques.

III.3.1. Enregistrement des intensités.

La diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée par un diffractomètre Bruker APEX CCD II, équipé d'un monochromateur en graphite utilisant la radiation Kα de Mo (λ = 0,71073 Å) **[47].**

Le ligand et son complexe de cuivre cristalisent en structure orthorhombiques avec des groupes spatiaux $Pmn2_1$ et P 212121 respectivement. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III.5.

La résolution structurale a été réalisée à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR2002 **[48].** Les affinements des structures cristallographiques ont été effectués par la méthode des moindres carrés SHELXL-97**[49].**

Les graphiques moléculaires ont été construit en utilisant l'Ortep-3 (Farrugia, 1997) **[50]** et le diamant (Brandebourg et Berndt,2001) **[51]**; Le logiciel utilisé pour préparer le matériel pour la publication est WinGX (Farrugia, 1999) **[52]**. L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter-atomiques, angles de liaisons, plans moyens, etc.) a été réalisé à l'aide des programmes CRYSTALS ou SHELX97. Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant les programmes; ORTEP **[50]** et MERCURY**[53].**

L'affinement de la structure du ligand H_2L et son complexe de cuivre $CuL(H_2O)$, a conduit aux facteurs d'accord : R_1 = 3.1 %, wR_2 = 7.55 % et GOF= 1.059 pour le H_2L et R_1 = (5.3%, wR_2 = 1.089 % et GOF= 0.957 pour le $CuL(H_2O)$. Ces résultats reflètent la bonne qualité des données collectées **[54].**

Tableau III.5 : Conditions d'enregistrement des intensités diffractées et résultats des affinements pour le ligand et son complexe du cuivre.

Formule moléculaire	**$C_{21}H_{19}N_3O_4$**	**$C_{21}H_{17}N_3O_4Cu{\cdot}H_2O$**
Masse moléculaire g/mol	377.39	456.93
Température (K)	173	296
Radiation Mo-Kα, λ (Å)	0.71073	0.71073
Monochromateur	Graphite	Graphite
Mode de balayage	φ and ω scans	φ and ω scans
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	P21 21 2	$Pmn2_1$
a/ Å	13.6918 (5)	23.162 (7)
b/ Å	21.9278 (9)	5.0997 (14)
c/ Å	6.1701 (3)	7.769 (2)
α /°	90	90
β /°	90	90
γ /°	90	90
V/$Å^3$	1852.46 (14)	917.7
Z	4	2
Densité calculée (Mg m^{-3})	1.353	1.654
Dimension du cristal (mm)	0.40 x 0.30 x 0.25	0.12 x 0.06 x 0.04
Description du cristal	Prisme	Prisme
Couleur du cristal	rouge	vert
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.23	1.23
Correction de l'absorption T_{min} and T_{max}	0.9627 0.9764	0.42 0.28
F(0 0 0)	792	470
Facteur de fusion (R_{int})	0.0589	0.0589
Limites des indices (h, k, l)	$-16 \leq h \leq 17$, $-28 \leq k \leq 27$, $-2 \leq l \leq 8$	$-33 \leq h \leq 32$, $-7 \leq k \leq 7$, $-11 \leq l \leq 11$
Les indices (h, k, l)	34,7,11	34,7,11
Limites d'enregistrement en θ (°)	2.38–27.48	1.76–31.5
Nombre de réflexions enregistrées avec (I>2(σ(I))	2286	2385
Nb. de réflexions mesurées	7537	10836
Nb. De réflexions indépendantes	2439	3028
(Δ/σ) max	< 0.001	< 0.001
Δρ max (e $Å^{-3}$)	0.28	0.28
Δρ min (e $Å^{-3}$)	−0.42	−0.42
R [F^2> 2 σ (F^2)]	0.0313	0.0538
wR (F^2)	0.0755	0.01089
G. O. F.	1.059	0.957
S	1.059	0.956
Nb. De paramètres variables	263	149

III.3.2. Structure du ligand H_2L

III.3.2.1. Unité asymétrique

Le ligand cristallisé dans le méthanol donne des cristaux rouges de formule $C_{21}H_{19}N_3O_4$ (Figure III.7).

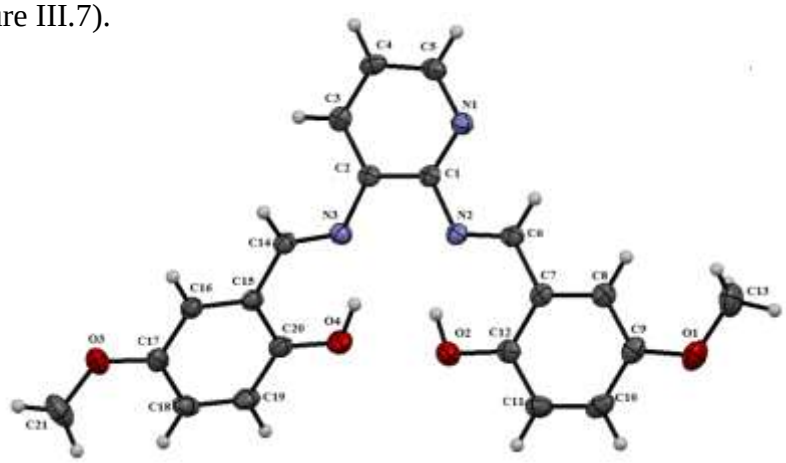


Figure III.7: Structure cristallographique du ligand**.**

Les principales distances et angles sont regroupés dans le tableau III.6. Les longueurs des liaisons N3=C14 et N2=C6 étant égales à 1.282 (2) et 1.283 (2) Å respectivement et les angles C14N3C2 et C6N2C1 ayant les valeurs de 119.62 (15)° et 119.82 (14)° respectivement montrent la présence de la fonction imine due à l'hybridation sp^2 des atomes d'azote (N2 et N3). D'un autre coté les valeurs des liaisons C— C des atomes C1— C5, C7—C12 et C15—C20 et celles des angles de liaison comprenant ces atomes sont en corrélation avec les grandeurs usuelles trouvées dans les systèmes aromatiques indiquant une hybridation sp^2 des carbones correspondants. Le reste des angles de la molécule étant voisin de 115.86 (17) implique l'hybridation sp^3 des autres carbones.

Tableau III. 6 : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule H_2L.

Longueur des liaisons Å					
C1— N1	1.337(2)	C8— H8	0.9500	C15— C20	1.413(2)
C1— C2	1.403(2)	C9— O1	1.374(2)	C16— C17	1.388(2)
C1 —N2	1.411(2)	C9— C10	1.395(3)	C16— H16	0.9500
C2— C3	1.396(2)	C10— C11	1.377(3)	C17— O3	1.369(2)
C2 —N3	1.411(2)	C10— H10	0.9500	C17— C18	1.396(3)
C3— C4	1.385(2)	C11— C12	1.395(3)	C18— C19	1.380(3)
C3— H3	0.9500	C11— H11	0.9500	C18— H18	0.9500
C4— C5	1.385(3)	C12— O2	1.359(2)	C19— C20	1.394(2)
C4— H4	0.9500	C13— O1	1.427(3)	C19— H19	0.9500
C5— N1	1.338(2)	C13— H13A	0.9800	C20— O4	1.355(2)
C5— H5	0.9500	C13— H13B	0.9800	C21— O3	1.429(2)
C6— N2	1.283(2)	C13— H13C	0.9800	C21— H21A	0.9800
C6— C7	1.445(2)	C14— N3	1.282(2)	C21— H21B	0.9800
C6— H6	0.9500	C14— C15	1.454(2)	C21— H21C	0.9800
C7— C12	1.403(2)	C14— H14	0.9500	O2— H2O	0.92(3)
C7— C8	1.406(2)	C15— C16	1.392(2)	O4— H4O	0.94(3)
C8— C9	1.377(3)				
Angles (°)					
N1—C1— C2	123.07(16)	C8—C9—C10	119.41(18)	O3— C17— C18	124.95(16)
N1— C1— N2	119.57(15)	C11—C10—C9	120.89(18)	C16— C17—C18	119.18(18)
C2— C1— N2	117.34(14)	C11—C10—H10	119.6	C19— C18—C17	120.38(17)
C3— C2— C1	118.01(15)	C9—C10—H10	119.6	C19—C18—H18	119.8
C3 —C2— N3	123.00(16)	C10—C11—C12	120.42(17)	C17—C18—H18	119.8
C1— C2— N3	118.90(15)	C10—C11—H11	119.8	C18—C19—C20	121.01(18)
C4— C3— C2	118.89(16)	C12—C11—H11	119.8	C18—C19—H19	119.5
C4— C3 —H3	120.6	O2—C12—C11	118.86(16)	C20—C19—H19	119.5
C2— C3— H3	120.6	O2—C12—C7	122.03(16)	O4—C20—C19	118.58(17)
C5— C4— C3	118.70(17)	C11—C12—C7	119.11(16)	O4—C20—C15	122.58(15)
C5— C4— H4	120.6	O1—C13—H13A	109.5	C19—C20—C15	118.84(17)
C3— C4— H4	120.6	O1—C13— H13B	109.5	O3—C2—H21A	109.5
N1— C5 —C4	123.57(16)	H13A— C13— 13B	109.5	O3—C21—H21B	109.5
N1— C5— H5	118.2	O1—C13—H13C	109.5	H21A—C21—H21B	109.5
C4— C5— H5	118.2	H13A—C13—H13C	109.5	O3—C21—H21C	109.5
N2— C6— C7	121.60(15)	H13B—C13—H13C	109.5	H21A—C21—H21C	109.5
N2— C6— H6	119.2	N3—C14—C15	121.69(16)	H21B—C21— H21C	109.5
C7— C6 —H6	119.2	N3—C14—H14	119.2	C1—N1—C5	117.67(15)
C12—C7—C8	119.66(16)	C15—C14—H14	119.2	C6—N2— C1	119.82(14)
C12—C7—C6	121.33(16)	C16—C15—C20	119.48(16)	C14—N3—C2	119.62(15)
C8—C7—C6	118.99(15)	C16—C15—C14	118.68(16)	C9—O1—C13	116.81(17)
C9—C8—C7	120.48(17)	C20—C15— C14	121.81(16)	C12—O2—H2O	107.4(18)
C9—C8—H8	119.8	C17— C16— C15	121.09(17)	C17—O3—C21	117.14(18)
C7—C8—H8	119.8	C17— C16 —H16	119.5	C20—O4—H4O	105(2)
O1—C9—C8	124.73(18)	C15 —C16 —H16	119.5		
O1—C9—C10	115.87(17)	O3— C17 —C16	115.86(17)		

III.3.2.2. Maille élémentaire

La maille élémentaire du composé H_2L contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle (Figure III.8).

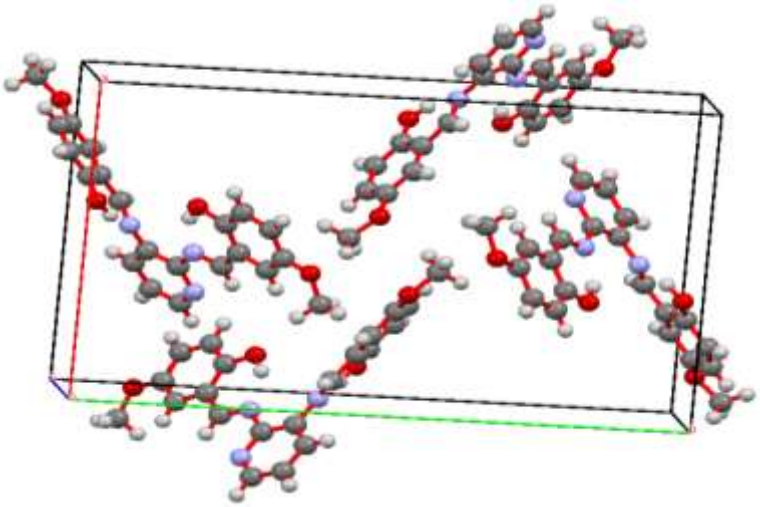


Figure III. 8 : Représentation de la maille élémentaire du ligand H_2L

III.3.2.3. Les liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison est notée D—H…A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Il existe une proportionnalité entre l'interaction H…A et l'angle D—H…A; plus l'interaction H…A est forte plus l'angle D—H…A est grand (Tableau III.7) **[55].** Ces types de liaisons hydrogène peuvent êtres intramoléculaires ou intermoléculaires.

Tableau III.7 : Valeurs des liaisons hydrogène **[55]**.

Type d'interaction	Liaison forte	Liaison modérée	Liaison faible
H….A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D….A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D—H…A (°)	175-180	130-180	90-150

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du ligand H_2L étudié a mis en évidence la présence des liaisons hydrogène de type C—H...O (Figure III.9). Ces interactions assurent la cohésion entre les molécules dans le cristal. Dans la structure du ligand H_2L, on a aussi mis en évidence des interactions intramoléculaires de type O —H… N (Figure III.10). L'ensemble des liaisons hydrogène sont reportés dans le tableau III.8.

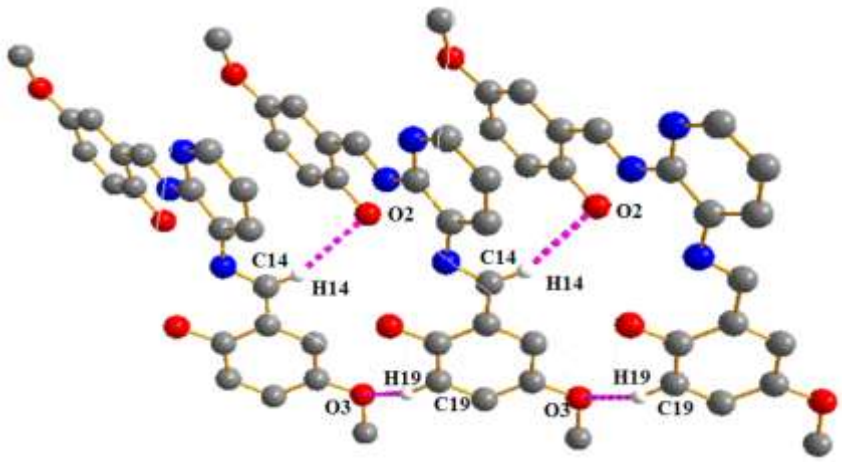


Figure III. 9: Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du ligand H_2L.

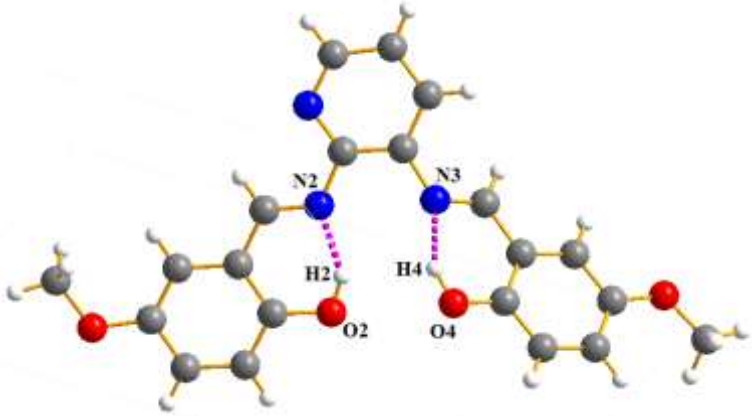


Figure III. 10: Représentation de l'interaction intramoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du ligand H_2L.

Tableau III. 8 : Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires **(**Inter) et intramoléculaires (Intra) observées dans le ligand H_2L.

type	Donner—…Accepter	D—H[Å]	H…A[Å]	D…A[Å]	D—H…[Å]
inter	C7— H3…O2	0.95(4)	2.56(15)	3.38(2)	144.79(3)
	C19 — H19…O3	0.96 (15)	2.644	3.387 (19)	135.42
intra	O4 — H4… N3	0.94(3)	1.80(3)	2.647(2)	150(3)
	O2 — H2… N2	0.92(3)	1.78(3).	2.602(2)	148(3)

La connexion entre deux molécules est assuré dans quatre points: deux interactions de type **π—π** stacking) entre le C8 du noyau phénolique de la première molécule et le C5 du noyau pyridinique de la deuxième molécule et entre C6 (première molécule) et C4 (deuxième molécule); également deux interactions entre C14—H14.....O2 et C19—H19.....O3. La

cohésion des molécules à partir des liaisons intermoléculaires du type C—H...O est perpendiculaire et donne une structure perspective de forme de chaise (Figure III.11).

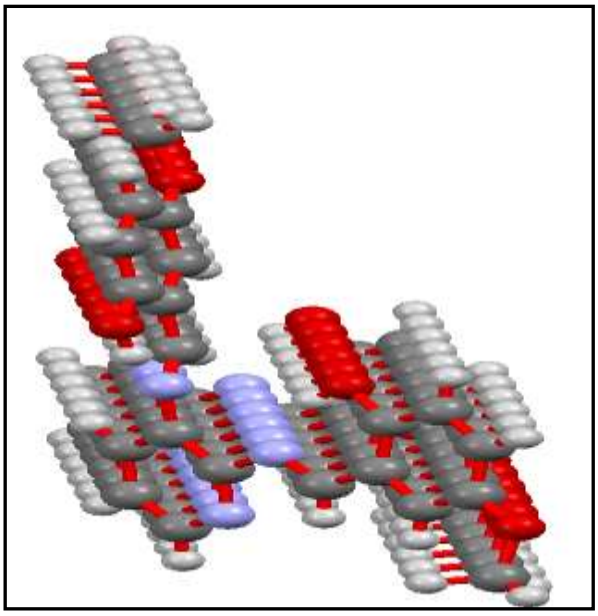


Figure III.11: Vue en perspective d'un fragment de la chaine du H_2L.

III.3.2.4. Le réseau cristallin

La figure III.12 montre des représentations du réseau cristallin du ligand selon les trois principaux plans a, b et c. La figure III.12.a représente une projection en perspective du réseau du ligand H_2L: les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques ainsi le réseau cristallin de ce ligand est formé d'empilement de lignes parallèles (forme escalier). Les liaisons hydrogènes assurent la cohésion du réseau cristallin.

Dans le plan (100), les molécules du réseau cristallin adoptent une forme parallèle alternées en créant des tunnels à l'intérieur du réseau (Figure III. 12.b). Dans le plan (010), le package de ce ligand montre la densité de ce système (Figure III. 12.c). Les molécules adjacentes adoptent dans le cas du plan (001) une forme en zigzague alternée (Figure III.12.d).

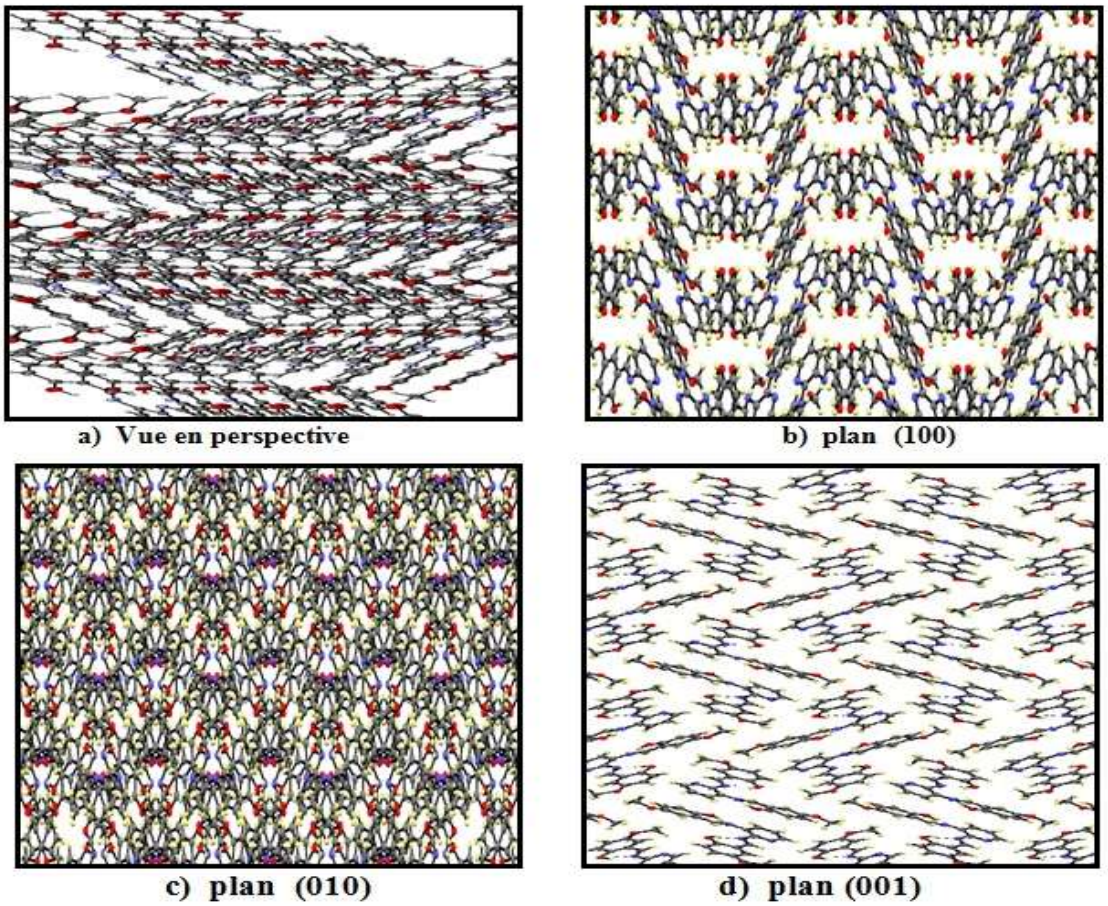


Figure III. 12. Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand H_2L: a) en perspective b) Plan (100), c) Plan (010) et d) Plan (001).

III.3.3. Structure du complexe

III.3.3.1. Unité asymétrique

La géométrie moléculaire du complexe $CuL(H_2O)$ est illustrée sur la figure III.13. L'unité asymétrique de ce composé consiste en une moitié de la molécule, avec l'autre moitié générée par un plan de symétrie cristallographique où le ligand agit comme un diphénolate anion. L'azote de pyridine est échangé par C10, de sorte que, dans chaque position, il y a simultanément 50% de N et 50% de C10. En raison de cette symétrie les atomes N2 et C10 de l'anneau de pyridine sont désordonnés. La structure du complexe de cuivre révèle que le cuivre est pentacoordiné dans une géométrie carrée pyramidale déformée. Les atomes d'oxygène des phénolates, d'azote de l'imine et l'oxygène de l'eau en position axiale coordonnent le métal. Ce qui offre au cuivre une géométrie pyramidale à base carrée.

Le ligand est plan avec certains écarts observés avec les hydrogènes des groupes méthyle (H1C) et du cycle pyridine (H10A).

La liaison C8 — N1 avec une longueur 1.295(4)Å est caractéristique de la double liaison carbone–azote tandis que la liaison C9 — N1 de longueur égale à 1,413(4)Å correspondant à une simple liaison. Les longueurs de liaison de la sphère de coordination plage de 1,9126 (14) à 2,416 (3)Å pour les distances Cu1—O1, Cu1—O3 respectivement et est 1,9561(16)Å pour les distances Cu1—N1 et Cu1—N1^{i} (Tableau III. 9). Ces longueurs de liaisons sont très proches et tout à fait en accord avec les valeurs reportées pour des complexes salen **[53, 55-57].**

Les angles sont proches de 90°, avec la plus petite valeur de N1 — Cu — N1 est de 83,50° **[54]** (Figure III.14).

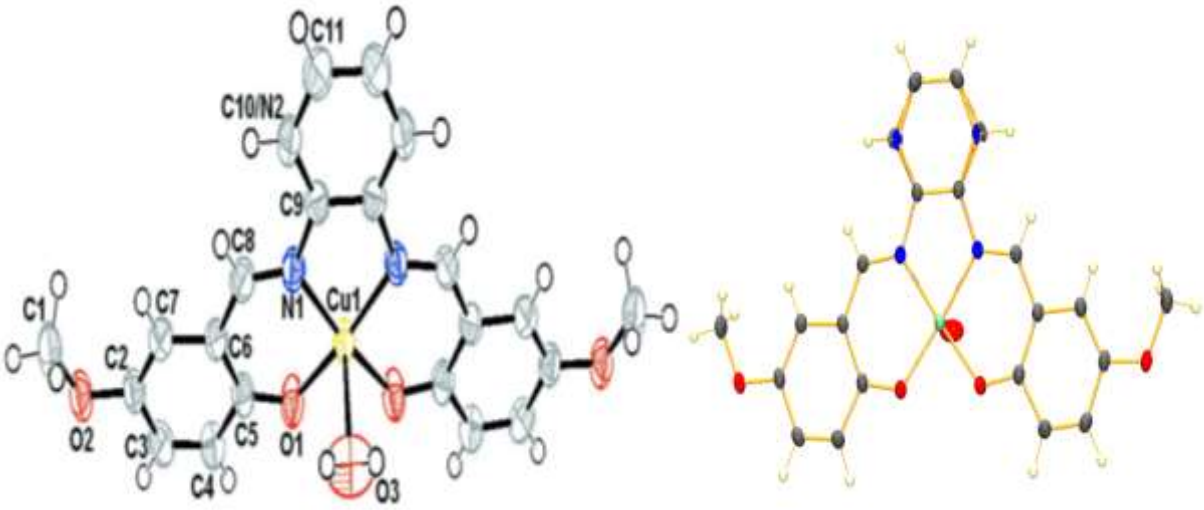


Figure III. 13 : Représentation ORTEP de la structure du complexe CuL(H_2O).

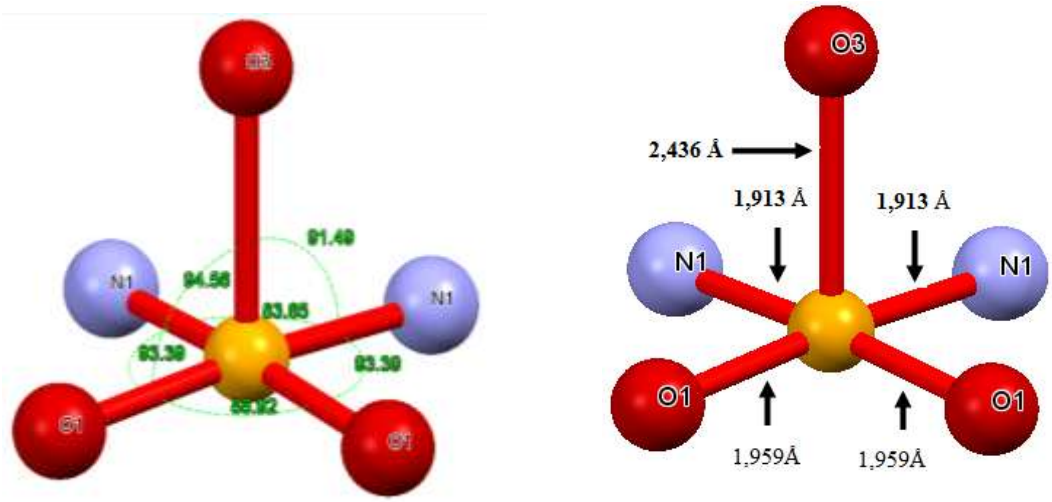


Figure III.14: Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique dans le complexe CuL(H_2O).

Tableau III. 9 : Distances interatomiques Å et angles de liaisons (°) de la molécule de complexe CuL(H_2O).

Longueur des liaisons Å					
Cu1—O1	1.9126 (14)	C3—C4	1.360 (3)	Cu1—O1^{i}	1.9126(14)
C3—H3A	0.93	Cu1—N1^{i}	1.9561(16)	C4—C5	1.425 (3)
Cu1—N1	1.9561 (16)	C4—H4A	0.93	Cu1—O3	2.416 (3)
C5—C6	1.421 (3)	N1—C8	1.297 (2)	C6—C7	1.419 (3)
N1—C9	1.410 (2)	C6—C8	1.427 (3)	O1—C5	1.302 (2)
C7—H7A	0.93	O2—C2	1.382 (2)	C8—H8A	0.93
O2—C1	1.419 (3)	C9—C10	1.356 (3)	O3—H1W	0.843 (16)
C9—C9^{i}	1.402 (4)	C1—H1A	0.96	C10—C11	1.355 (3)
C1—H1B	0.96	C10—H10	0.93	C1—H1C	0.96
C11—C11^{i}	1.391 (4)	C2—C7	1.364(3)	C11—H11	0.93
C2—C3	1.400 (3)				
Angles (°)					
O1—Cu1—O1^{i}	88.90 (8)	C4—C3—3A	119.5	O1—Cu1—1^{i}	173.28(7)
C2—C3—3A	119.5	O1^{i} —Cu1—N1^{i}	93.47 (6)	C3—C4—C5	122.00(19)
O1—Cu1—N1	93.47 (6)	C3—C4—H4A	119	O1^{i} —Cu1—N1	173.28(7)
C5—C4—H4A	119	N1^{i} —Cu1—N1	83.50 (9)	O1—C5—C6	125.46(18)
O1—Cu1—O3	94.28 (7)	O1—C5—C4	118.15 (18)	O1^{i} —Cu1—O3	94.28(7)
C6—C5—C4	116.40 (17)	N1^{i} —Cu1—O3	91.82 (7)	C7—C6—C5	120.2(2)
N1—Cu1—O3	91.82 (7)	C7—C6—C8	116.7 (2)	C8—N1—C9	121.37(16)
C5—C6—C8	123.06 (16)	C8—N1—Cu1	125.63 (13)	C2—C7—C6	121.0(2)
C9—N1—Cu1	112.97 (13)	C2—C7—H7A	119.5	C5—O1—Cu1	126.75(12)
C6—C7—H7A	119.5	C2—O2—C1	116.66 (16)	N1—C8—C6	125.34 (18)
Cu1—O3—H1W	116 (2)	N1—C8—H8A	117.3		

III.3.3.2. Les liaisons hydrogène

La cohésion des molécules dans le cristal du complexe de cuivre est assurée par une liaison hydrogène intramoléculaire de type C—H ⋯ N et des liaisons intermoléculaires de types C—H ⋯ O et O—H ⋯ O (Figure III.15) et (Tableau III.10). En plus des interactions C—H⋯π et π–π aide à stabiliser la structure cristalline, avec la distance centroïde-centroïde 3.799 (8) Å et une distance interplan de 3.469 (2) Å).

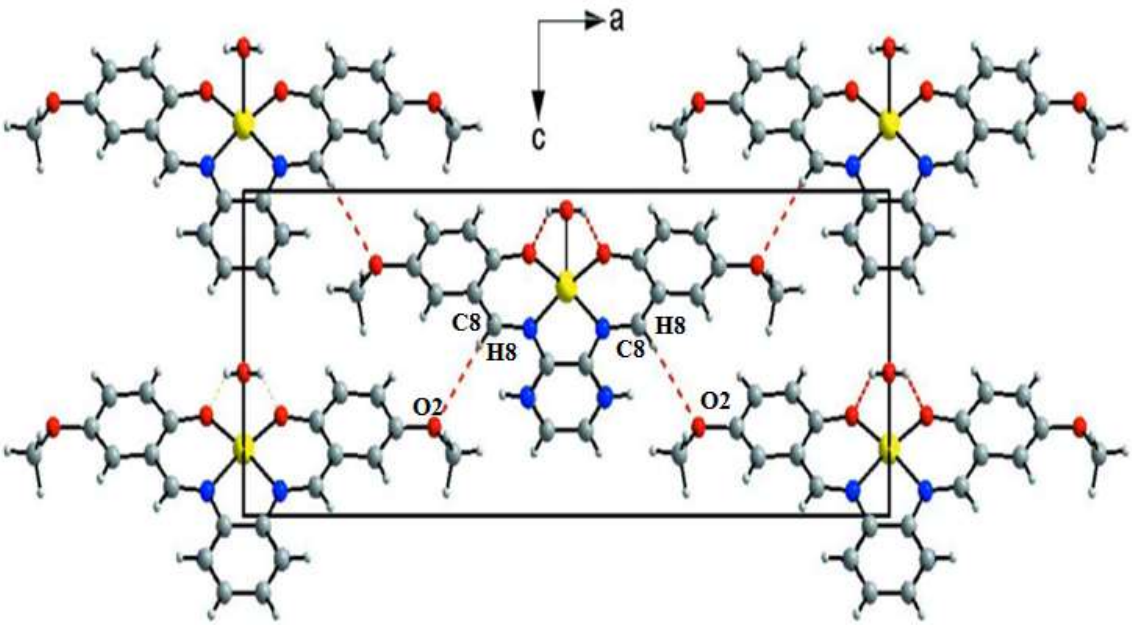


Figure III.15 : Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal du complexe $CuL(H_2O)$.

Tableau III. 10: Distances et angles des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires observées dans le complexe $CuL(H_2O)$.

Donner— H…Accepter	**D—H (Å)**	**H ··· A (Å)**	**D ··· A (Å)**	**D —H ··· A (°)**
O3 —H1W ··· Oi	0.84(2)	2.19(2)	2.993(3)	146(2)
C8 —H8A ··· O2ii	0.93	2.57	3.330(3)	139
C8 — H8A ··· N2	0.93	2.49	2.844(3)	103
C1—H1B ··· Cgiii	0.96	2.71	3.528(4)	143

Codes de symétrie: (i)-x; y+1; z; (ii)-x-1/2; - y+2; z+1/2; (iii)-x+3/2; -y+2; z+1/2

III.3.3.3 Réseau cristallin

La répétition périodique, dans les trois directions de l'espace, de la maille cristalline élémentaire, constitue le réseau cristallin dont la perspective est présentée sur la figure III. 16 a. Une vue le long des trois axes du réseau cristallin montre que l'empilement des molécules adopte une forme en zigzag pour le plan (100) (Figure III. 16.b). Dans le plan (010), les molécules sont dressées en lignes parallèles. Cet empilement est croisé pour le plan (001) créant des tunnels à l'intérieur du réseau (Figure III. 16.d).

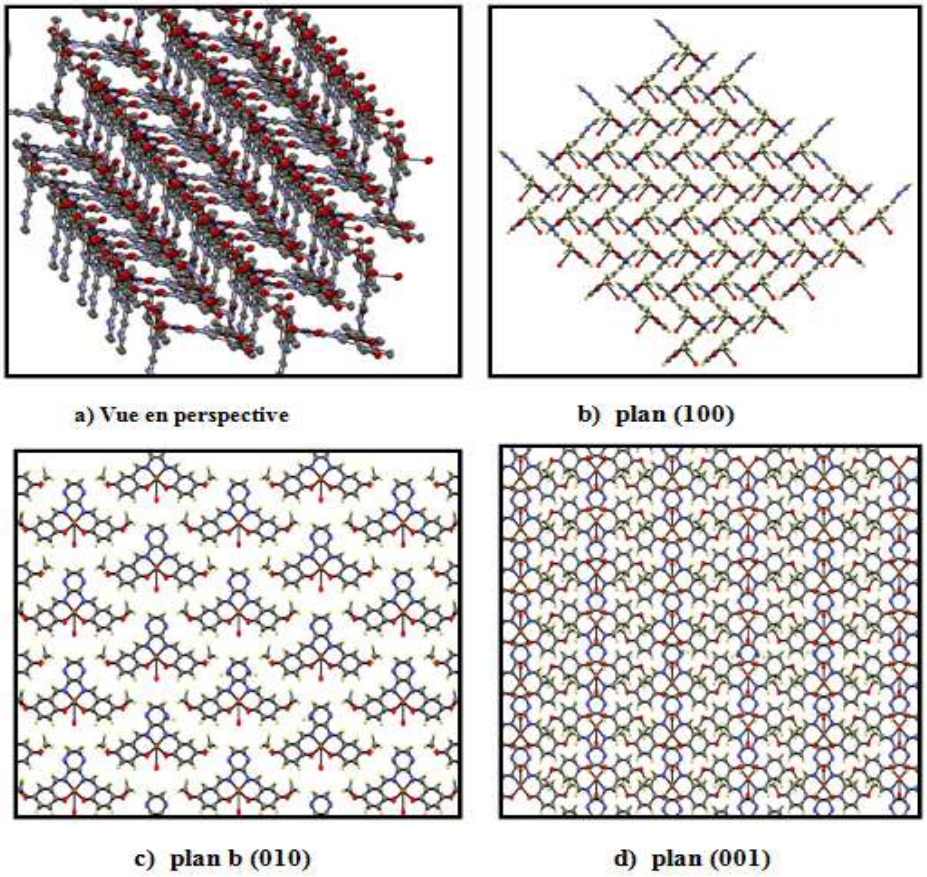


Figure III. 16: Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand H_2L : a) Vue en perspective b) Plan (100), c) Plan (010) et d) Plan (001).

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la description spectroscopique présentée nous a permis de confirmer d'une part la formation d'un ligand H_2L tétradentate non-symétrique à pont pyridinique et d'autre part la coordination de ce ligand avec les métaux de transition étudiés. Au vue de ces analyses les différentes structures des entités chimiques synthétisées sont proposées.

Le ligand et son complexe du cuivre ont été obtenus sous forme de monocristaux. La diffraction des R.X. a permis l'identification de ces molécules.

Références bibliographiques

[1] M.R. Bermejo, A. Castineiras, J.C. Garcia-Monteagudo, M. Rey,A. Sousa, M. Watkinson, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard et R.L.Beddose, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1996) 2935.

[2] P.P. Hankare, L.V. Gavali, V.M. Bhuse, S.D. Delekar et R.S. Rokade, Ind. J. Chem., 43 (2004) 2578.

[3] P.G. Cozzi, Chem. Soc. Rev., 33 (2004) 410.

[4] A. Asan , S. Soylu, T. Kíyak, F. Yıldırım, S.G. Öztas, N. Ancın et M. Kabasakaloğlu, Corros. Sci., 48 (2006) 3933.

[5] C. Küstü, K. C. Emregü et O. Atakol, Corros. Sci., 49 (2007) 2800.

[6] N. Padma Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya et C. Jayabalakrishnan, Spectrochim. Acta., A72 (2009) 670.

[7] H. Schiff, Ann. Suppl., 3 (1864) 343.

[8] U. Casellato et P.A. Vigato, Coord. Chem. Rev., 23 (1977) 31.

[9] S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 192 (1999) 537.

[10] P.H. Aubert, P. Audebert, M. Roche, P. Capdevielle et M. Maumy, Chem. Mater.,13 (2001) 2223.

[11] R. Ziessel, Coord. Chem. Rev., 216 (2001) 195.

[12] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli et R. A. Wheatley, Inorg. Chim. Acta., 358 (2005) 1785.

[13] J. Liu, B. Wu, B. Zhang et Y. Liu, Turk J Chem., 30 (2006) 41.

[14] D. Muthupriya et C. Jayabalakrishnan, Spectrochim. Acta. A., 72 (2009) 670.

[15] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, H.A.R. Pramanik, P. C. Paul et P. Mondal, Spectrochim. Acta A ., 78 (2011) 1408.

[16] M. Ghosh, M. Fleck, B. Mahanti, A. Ghosh, G. Pilet et D. Bandyopadhyay, J. Coord. Chem., 65 (2012) 3884.

[17]T. K. Karmakar, M. Ghosh, M. Fleck, G. Pilet et D. Bandyopadhyay, J. Coord. Chem., 65 (2012) 2612.

[18] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M .Bagheri, F. A. Najafabadi, K. Mereiter, K.J. Schenk et. F. Ziaee, J. Iran. Chem. Soc., 11 (2014) 985.

[19] P, Kumar Basu, M, Mitra, A. A Ghosh, L. Thander, C. H. Lin et R. Ghosh, J. Chem. Sci., 126 (2014) 1635.

[20] B. Safak, Y. Yahsi, E. Gungor et H. Kara, J. Struct. Chem., 56 (2015) 1527.

[21] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. Majedi, M. Bagheri, A. Amiri, S. Abbasi et K. Mereiter,

Inorg. Chim. Acta., 437 (2015) 64.

[22] B. Bouzerafa, A. Ourari, D. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, Y. Ouennoughi et E. Morallon, Res. Chem. Intermed., 42 (2016) 4839.

[23] R. Hernández-Molina et A. Mederos, Comp. Coord. Chem., (2004) 411.

[24] M. Andruh et F.Tuna, Focus on Organ. Chem. Res., 3 (2005)144.

[25] S. Chattopadhyay, P. Chakraborty, M. G.B. Drew et A. Ghosh, Inorg. Chim. Acta., 362 (2009) 502.

[26] T. Jeewoth, M. G. Bhowon et H. L. Kam Wah, Trans. Met. Chem., 24 (1999) 445.

[27] L. K. Wah Henri, J. Tagenine et B. M.Gupta, Indian J. Chem., 40 (2001) 999.

[28] M. Asadi, S. Torabi et K. Mohammadi, Monatsh. Chem., 144 (2013) 1635.

[29] A. Zabardasti et S. A. Shangaie, J. Iran. Chem. Soc., 13 (2016) 1875.

[30] T. K. Korpela et M. J. Øakelä, Anal. Biochem., 110 (1981) 251.

[31] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, G. Bouet, M.A. Khan. Trans. Met. Chem., 31 (2006) 169.

[32] W.Geary, Coord. Chem. Rev., **7** (1971) 85.

[33] A. S. Ramasubramanian, B. R. Bhat, R. Dileep et S. Rani, J. Serb. Chem. Soc., 76 (2011) 75.

[34] M. Abd-Elzaher. Mokhles, J. Chin. Chem. Soc., 48 (2001) 153.

[35] A. Böttcher, T. Takeuchi, K.I. Hardcastle, T.J. Meade et H.B. Gray, Inorg. Chem., 36 (1997) 2498.

[36] K.J. Schenk, S. Meghdadi, M. Amirnasr, M.H. Habibi, A. Amiri, M. Salehi et A. Kashi, Polyhedron, 26 (2007) 5448.

[37] B. Sreenivasulu, M.Vetrichelvan, F. Zhao, S. Gao et J. J. Vittal, J. Inorg. Chem,, (2005) 4635.

[38] P. Talukder, S.S.S. Mitra, L. Dahlenberg, C Desplanches et J.P. Sutter, Eur. J. Inorg Chem., 329 (2006) 329.

[39] N. Padma Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya et C. Jayabalakrishnan, Spectrochim. Acta. A., 72 (2009) 670.

[40] R. Natarajan et P. Narayanaperumal, Spectrochim. Acta. A, 118 (2014) 867.

[41] B. Chiswell, J.P. Crawford et E.J. Óreilly, Inorg. Chim. Acta., 49 (1980) 223.

[42] F.A. Abdlseed et M.M. El-ajaily, Int. J. Pharm. Tech Res., 1 (2009) 1097.

[43] H. Temel et M. Sekerci, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 31 (2001) 849.

[44] S.F. Hung, X.H. Liang, H.C. Fang, X.L. Zhan, Z.Y, Zhou, L. Chen et Y.P. Cai, Trans. Met. Chem., 34 (2009) 115.

[45] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, (1986).

[46] O.E. Sherif, N. S. Abdel-Kader, Spectrochim. Acta. Part A: Molec. Biomole. Spectro., 117 (2014) 519.

[47] B. A. Saint et A, G, Sadabs, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2009).

[48] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G.Polidori et R. Spagna, J. Appl. Cryst., 38 (2005) 381.

[49] G. M. Sheldrick, Acta Cryst., 64 (2008) 112.

[50] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 30 (1997) 565.

[51] K. Brandenburg et M. Berndt, Diamond. Crystal Impact, Bonn, Germany, (2001).

[52] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 837.

[53] C.F. Macrae, I. J.Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. R-Monge, R. Taylor, J. Streek et P.A. Wood, J. Appl. Cryst., 41 (2008) 466.

[54] T. Storr, P. Verma, R. C. Pratt, E.C. Wasinger, Y. Shimazaki et T.D.P. Stack, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 15448.

[55] T. Steiner-Angew, Chem. Int., (2002) 41.

[56] H. R. Khavasi , K. Sasan, S. S. Hashjin et M. Zahedi, C. R. Chimie., 14 (2011) 563.

[57] T. Fang, W. Li, S. Z. Zhan et X.L. Wei, J. Coord. Chem., 68 (2015) 573.

Chapitre IV

Etude électrochimique du ligand et ses complexes

L'étude électrochimique du ligand et ses complexes des métaux de transition est réalisée pour définir leur comportement électrochimique dans les mêmes conditions opératoires. Il est bien évident que chaque système moléculaire possède un comportement électrochimique propre à sa structure. La cinétique d'un nouveau ligand et ses complexes de nickel, cuivre, zinc, manganèse, cobalt et de fer est étudiée par voltampérométrie cyclique sur électrode carbone vitreux de 3 mm de diamètre dans un milieu organique ((DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M). L'utilisation d'une électrode à disque-anneau (voltampérométrie hydrodynamique) est utilisée pour apporter des renseignements afin de définir le mécanisme réactionnel pour chaque composé étudié. L'effet des paramètres: vitesse de balayage et de rotation est examiné dans chaque cas.

IV.1. Détermination du domaine d'électroactivité du milieu

Avant le tracé des courbes intensité-potentiel de chaque espèce électroactive, nous avons systématiquement enregistré le courant résiduel de l'électrolyte support seul pour vérifier la propreté du milieu d'étude (Figure IV.1).

Le domaine de potentiel dans lequel la solution électrolytique DMF/Bu_4NPF_6 ne présente aucune réponse par voltampérométrie cyclique est dans la gamme située entre -2200 et +2200 mV/ECS. Cette étape préliminaire est faite avant chaque étude électrochimique de nos composés.

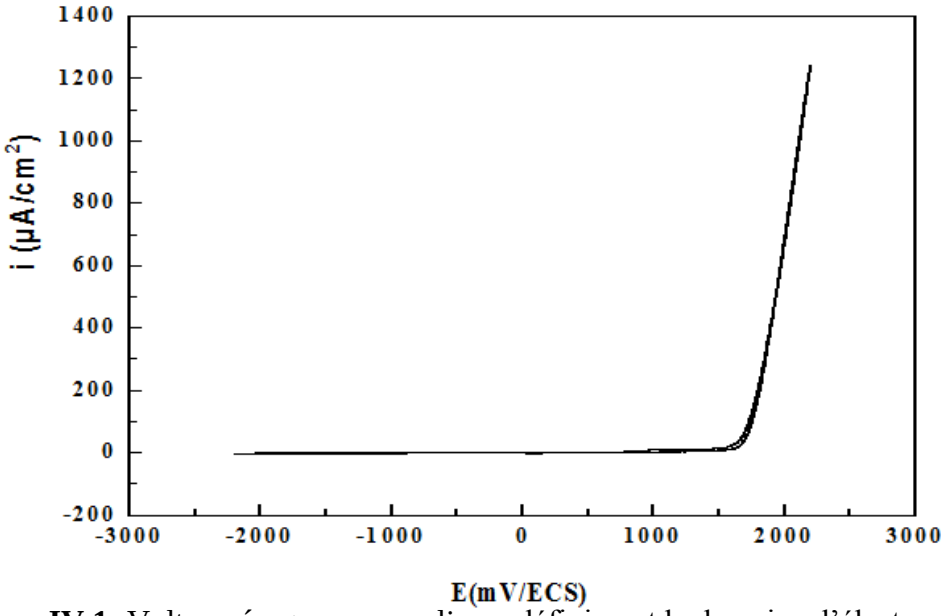
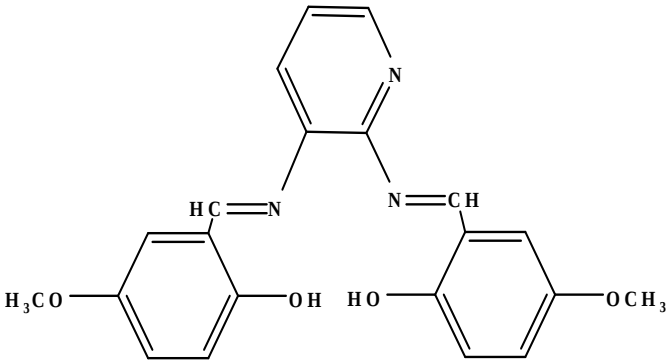


Figure IV.1: Voltampérogramme cyclique définissant le domaine d'électroactivité du milieu d'étude (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v= 100 mV/s.

IV.2. Comportement électrochimique du ligand

Le ligand étudié a une structure de base schématisée comme suit:



bis - [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine

La structure moléculaire de ce ligand présente deux fonctions chimiques essentielles: la fonction phénol (O-H) et l'imine (C=N).

Le comportement électrochimique de la solution du ligand à une concentration de 10^{-3} M a été étudié par voltampérométrie cyclique dans une zone de potentiel allant de -2200 à +1700mV/ECS, et à une vitesse de balayage de 100mV/s (Figure IV.2).

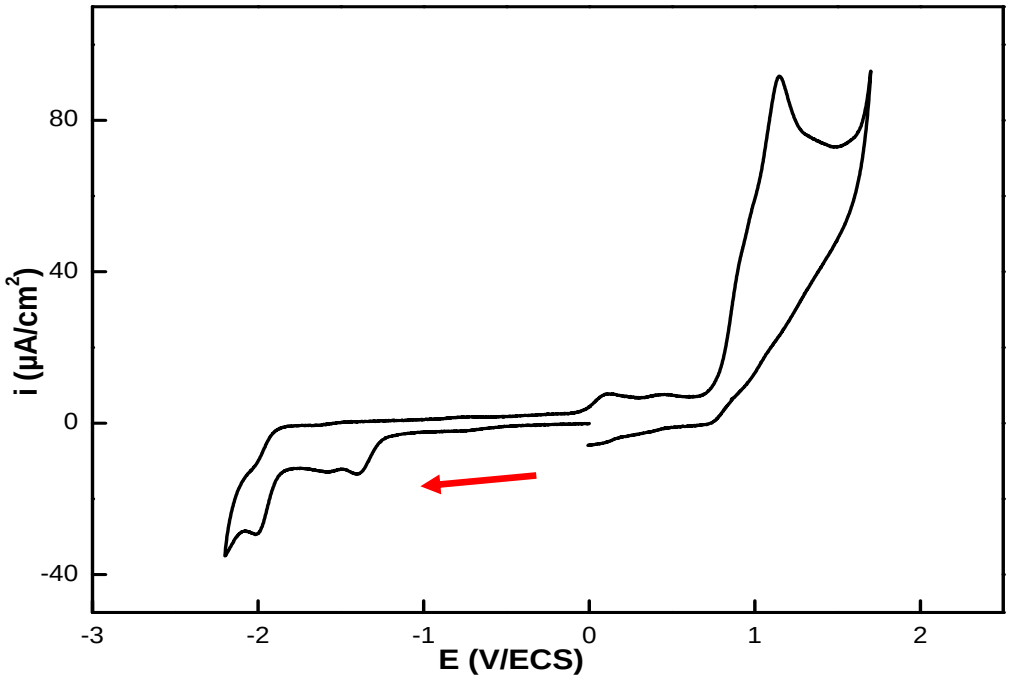


Figure IV.2 : Voltampérogramme cyclique du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s.

On observe dans le domaine cathodique deux pics de réduction dont le premier est situé à E_{pc1}= -1405mV/ECS, attribué à la réduction de la liaison C=N de la pyridine et le deuxième

est noté à E_{pc2}= -2008mV/ECS dû à la réduction de la fonction imine **[1,2].** Au balayage anodique, il apparait un pic situé à E_{pa}=1148mV/ECS, correspondant à l'oxydation de la fonction phénol (O-H) **[3-4].**

Influence de la vitesse de balayage

Afin d'étudier la cinétique de la réactivité électrochimique du ligand, nous avons varié la vitesse de balayage (v= 25 à 800mV/s). Les voltampérogrammes cycliques correspondants (Figure IV.3), enregistrés dans un domaine de potentiel allant de –2200 à 1700 mV/ECS, montrent que l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel implique l'accroissement de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction. Un léger déplacement des potentiels des pics est noté au fur et à mesure que la vitesse de balayage croit.

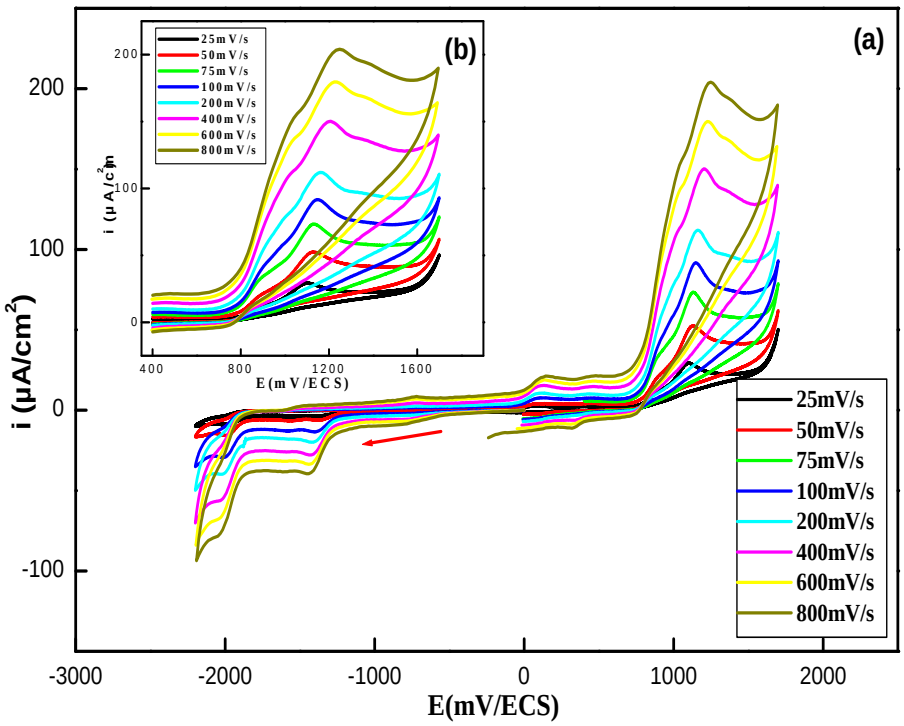


Figure IV.3: Voltampérogrammes cycliques du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M: (a) entre -2200 et 1700mV/ECS, (b) entre 400 et 1700mV/ECS.

L'évolution du pic d'oxydation I_{pa} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure IV. 4) pour une solution de 10^{-3}M en H_2L est une droite qui passe par l'origine et E_{pa} en fonction de log v (Figure IV. 5) est une droite de pente différente de zéro.

Ceci nous permet de dire qu'on est en présence d'un système lent régit par un processus de diffusion **[5].**

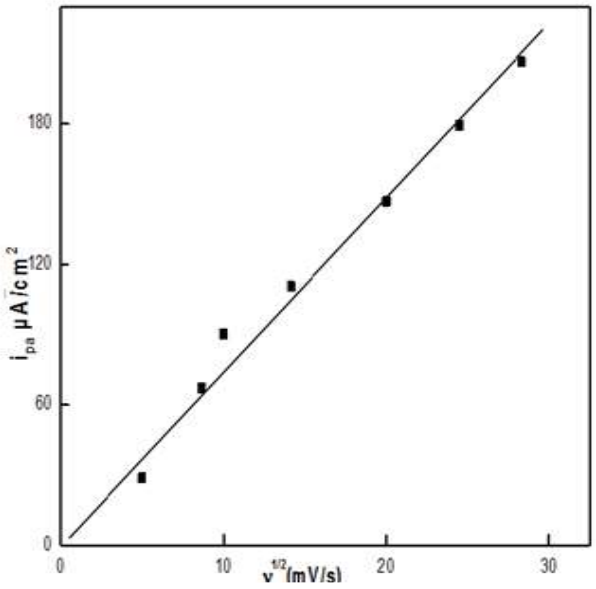


Figure IV.4: Evolution des courants I_{pa} pour le ligand en fonction des vitesses de balayages.

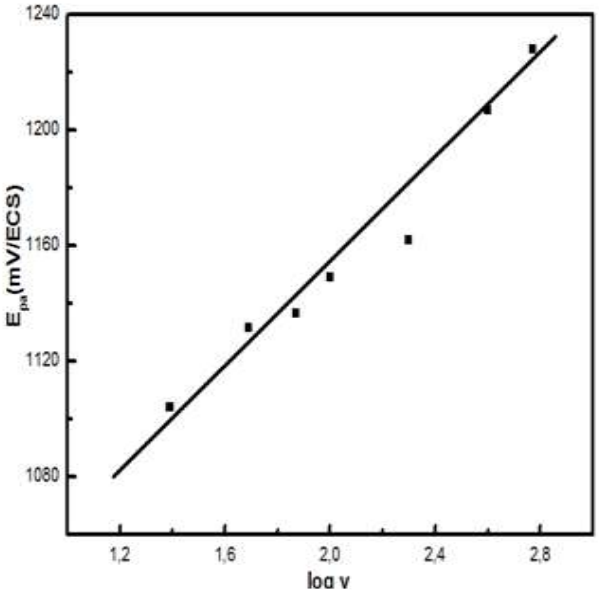


Figure IV.5: Evolution des potentiels anodiques (E_{pa}) en fonction des vitesses de balayages.

Dans le coté cathodique, Les voltampérogrammes cycliques correspondants (Figure III.6), enregistrés dans un domaine de potentiel allant de 0 à –2200 mV/ECS, montrent que l'accroissement de l'intensité des pics de réduction avec un léger déplacement des potentiels des pics est noté au fur et à mesure que la vitesse de balayage croit. Le tableau III.1 illustre les différentes valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques de la réduction du ligand.

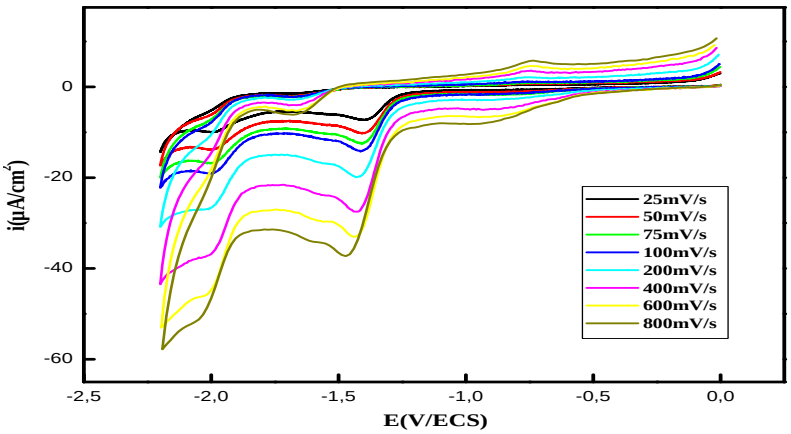


Figure IV.6: Voltamogrammes du ligand H_2L (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre 0 et -2200mV/ECS.

Tableau IV.1: Evolution des principaux paramètres électrochimiques du ligand H_2L en fonction de la vitesse de balayage

v (mV/s)	$-E_{pc2}$ (mV/ECS)	$-E_{pa1}$ (mV/ECS)	ΔEp (mV/ECS)	I_{pc2} ($\mu A/cm^2$)	I_{pa1} ($\mu A/cm^2$)	I_{pa}/I_{pc}
25	1991	1812	179	6,235	1.338	0,21
50	1995	1816	179	9,769	1,642	0,16
75	2002	1816	186	14,433	2,021	0,14
100	2008	1820	188	17,652	2,317	0,13
200	2018	1820	198	22.859	3,25	0,14
400	2028	1820	208	24,265	4,379	0,17
600	2044	1820	224	25,25	5,178	0,20
800	2051	1833	218	29,46	6,06	0,20

Les traces des courbes $I_{pc2}= f(v^{1/2})$ et E_{pc2} = f (log v) montrent une variation linéaire (Figures IV.7 et IV.8). Ceci implique que le processus à l'électrode est un transfert de charge lent contrôlé par la diffusion.

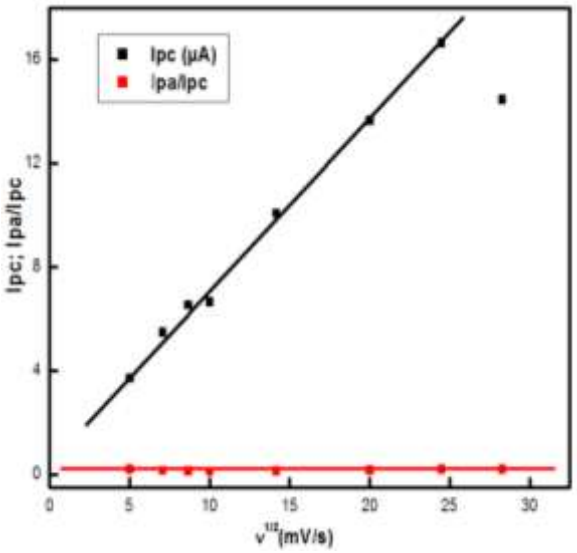


Figure IV.7: Evolution des courants I_{pc1} et I_{pa1}/I_{pc1} pour le ligand en fonction des vitesses de balayages.

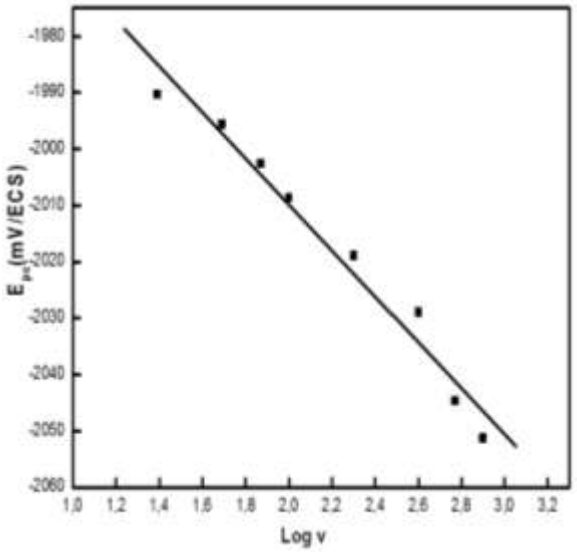


Figure IV. 8 : Evolution des potentiels cathodiques (E_{pc1}) en fonction des vitesses de balayages.

IV.3. Comportement électrochimique du complexe de cuivre

La figure IV.9 illustre le voltampérogramme cyclique du complexe $CuL(H_2O)$ 10^{-3} M enregistré dans une plage de tension allant de -2200 à 1500mV/ECS à une vitesse de balayage de 100mV/s. Il présente deux pics cathodiques situés à -1169 mV/ECS et à -1922 mV/ECS. Le premier pic correspond à la réduction de Cu(II) en Cu(I) **[6, 8],** alors que le deuxième pic il est attribuée à la réduction de la fonction azomethine du ligand. Au balayage retour on observe trois pics anodiques situés respectivement à -1083mV/ECS, +884 mV/ECS

et à 1275mV/ECS. On attribue le premier à la réoxydation de Cu(I) en Cu(II) **[9-11]** et celui qui apparait à +884mV/ECS à l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) **[12, 13].** Le couple redox Cu(II)/Cu(III) est irréversible. Le troisième pic est du à l'oxydation du ligand.

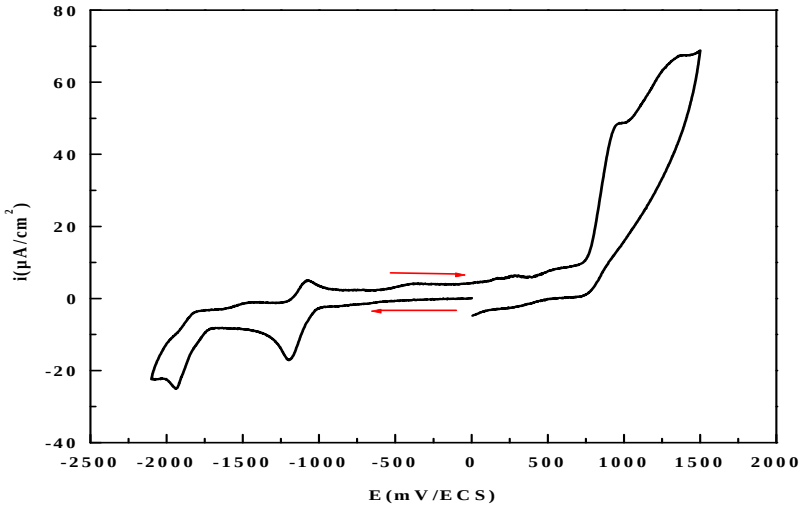


Figure IV.9: Voltampérogramme cyclique du complexe CuL(H_2O) 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v =100 mV/s.

IV.3.1. Influence de la vitesse de balayage

Nous nous sommes intéressés au premier couple redox Cu(II)/Cu(I). Pour cela on a varié la vitesse de balayage entre -500 et -1500mV/ECS. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre un déplacement des potentiels ainsi qu'une augmentation de l'intensité des deux pics anodique et cathodique (I_{pa}, I_{pc}) (Figure IV.10). Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques de ces voltampérogrammes sont regroupées dans le tableau III.2.

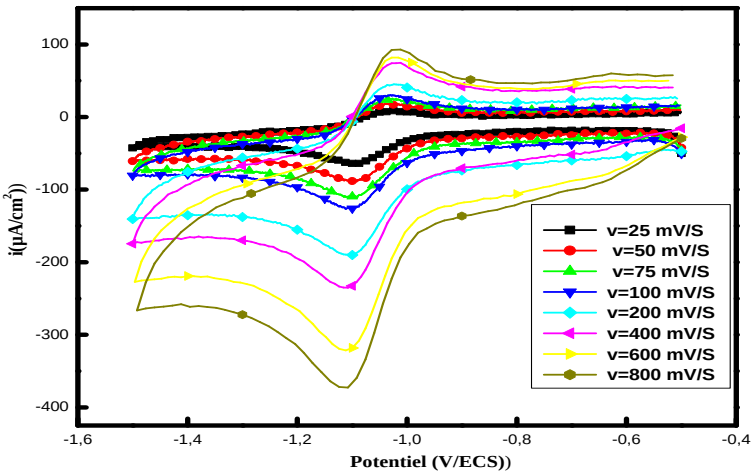


Figure IV.10: Voltampérogrammes cycliques du complexe CuL(H_2O) 10^{-3} M enregistrés sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -500 et -1500mV/ECS

Tableau IV.2: Evolution des principaux paramètres électrochimiques du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage

v (mV/s)	E_{pa} (mV/ECS)	E_{pc} (mV/ECS)	ΔE_p (mV/ECS)	I_{pa} (µA/cm^2)	I_{pc} (µA/cm^2)	I_{pa}/I_{pc}
25	1038	1091	53	19.05	38.73	0.49
50	1035	1098	63	32.01	58.73	0.54
75	1032	1103	71	38.93	70.67	0.55
100	1030	1106	76	48.22	79.88	0.60
200	1023	1108	85	60.86	100.05	0.60
400	1021	1112	91	99.28	151.69	0.65
600	1020	1115	95	121.07	183.56	0.65
800	1015	1119	104	134.14	202.38	0.66

Evolution des potentiels

La variation du potentiel du pic en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage est une courbe, ceci indique que le système est semi rapide **(**Figure IV.11) **[14]**.

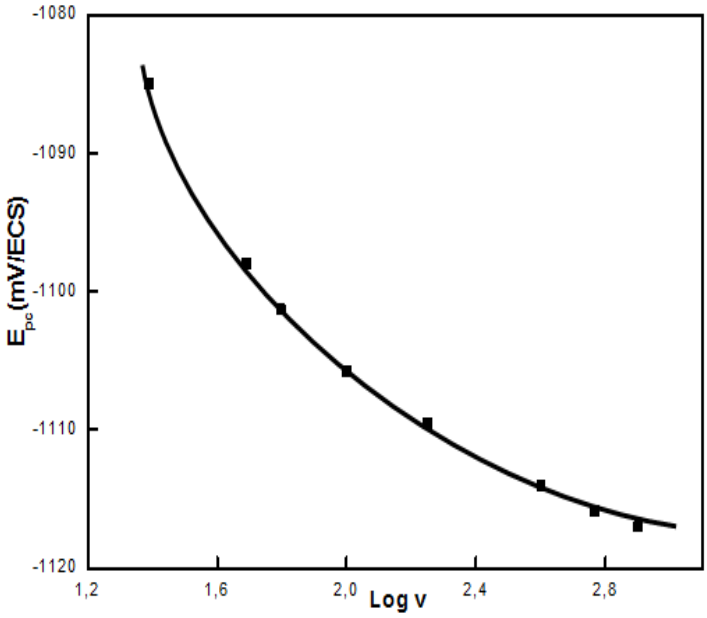


Figure IV.11: Evolution des potentiels E_{pc1} du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.

Evolution des courants

Le tracé de la variation de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $i_{pa}=f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine (Figure IV.12). Le rapport des courants anodiques et cathodique I_{pa}/I_{pc} est inferieur à l'unité. Ceci confirme que le processus de réduction du cuivre est quasi-réversible et qu'il est contrôlé par la diffusion.

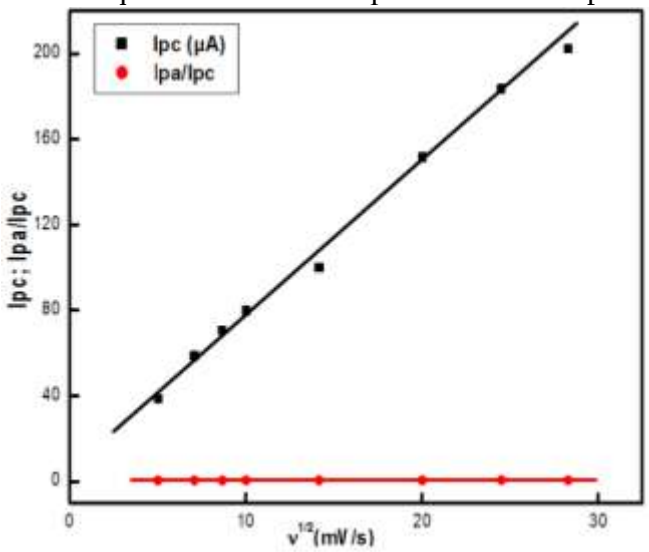


Figure IV.12: Evolution des courants du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.

IV.3.2. Influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode tournante à disque

Pour déterminer le coefficient de diffusion de ce système électrochimique, une étude en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode est réalisée. Les caractéristiques électrochimiques du couple redox Cu(II)/Cu(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Caractéristiques électrochimiques du couple redox Cu(II)/Cu(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

ω(tr.min^{-1})	ω(rd.s^{-1})	$\omega^{1/2}$	i_{lim} (µA/cm^2)	$\omega^{-1/2}$(rd$^{-1/2}$.s$^{1/2}$)	1/i_{lim}(µA^{-1}.cm^2)
500	57.35	7.23	1.55	0,138	645.10^{-3}
1000	104.72	10.23	2.3	0,097	435.10^{-3}
1500	157.08	12.53	2.7	0,079	370.10^{-3}
2000	209.43	14.47	3.1	0,069	323.10^{-3}
2500	261.80	14.72	3.2	0,067	313.10^{-3}
3000	314.16	17.72	3.4	0,056	294.10^{-3}

Le tracé de $1/i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ pour le pic de réduction de Cu(II) en Cu(I) est une droite (Figure IV.11). Ceci montre que le système de réduction est régit par un processus de diffusion.

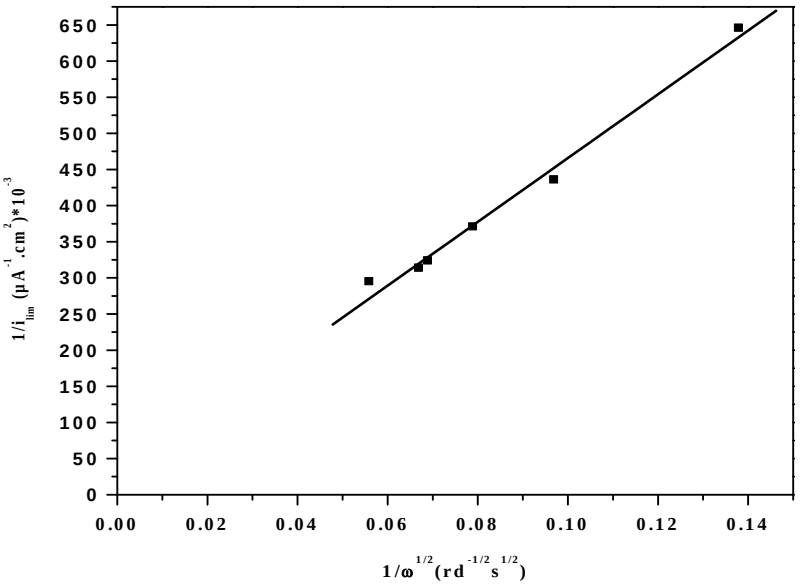


Figure IV.13: Evolution de $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Cu(II)/Cu(I) du complexe $CuL(H_2O)$.

Cette représentation nous a permis de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive. En utilisant la relation de LEVICH (12) nous obtenons une valeur de 2,33. 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$.

IV.4. Comportement électrochimique du complexe de nickel

Le comportement électrochimique du complexe de nickel ($NiL(H_2O)$) (10^{-3}M) enregistré dans une zone de potentiel allant de -2200 à +1700mV/ECS (Figure IV. 14), présente deux pics cathodiques à –1294 et à –1865mV/ECS. Le premier pic est attribué à la réduction de Ni(II) en Ni(I) **[7, 15, 16],** tandis que le deuxième est due à la réduction de la fonction azomethine. Au balayage retour, on observe également deux pics anodiques qui apparaissent à +927 et à +1294mV/ECS. La première vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation des espèces Ni(II) en Ni(III) **[17, 21].** La seconde exprime l'oxydation de l'entité du ligand. On constate que les systèmes d'oxydoréduction des couples Ni(II)/Ni(I) et Ni(II)/Ni(III) sont irréversibles.

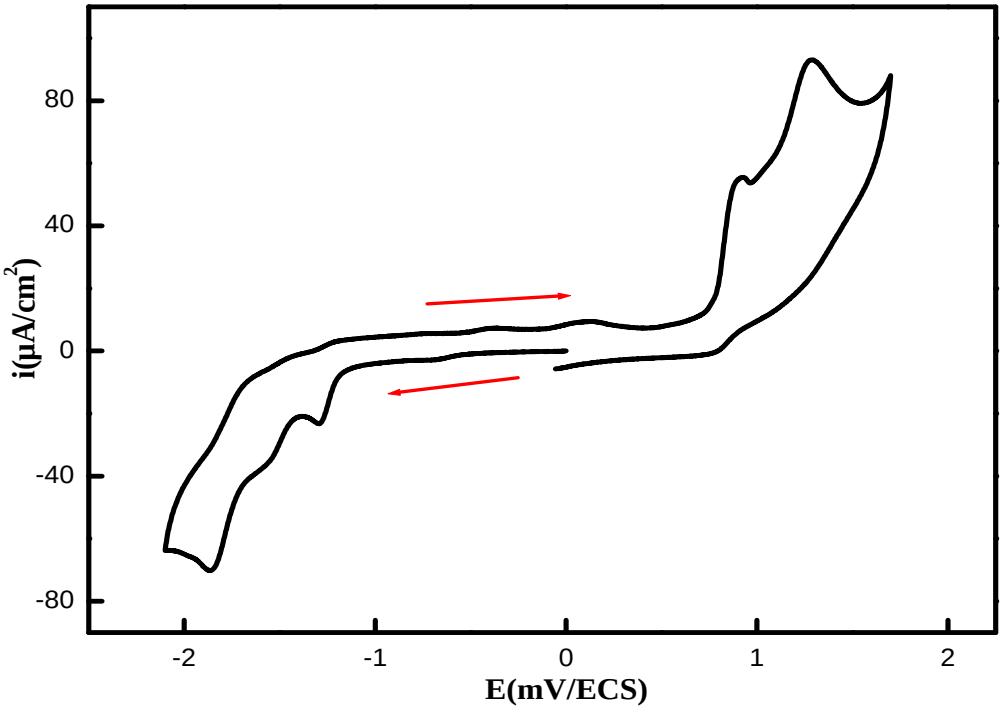


Figure IV.14: Voltampérogramme cyclique du complexe NiL(H_2O) 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s.

IV.4.1.Influence de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage des potentiels sur l'allure du voltampérogramme enregistré entre -850 et -2000mV/ECS est illustré sur la figure IV.15. On note une augmentation de l'intensité des pics cathodiques et un déplacement des potentiels des pics en fonction de l'élévation de la vitesse de balayage. On remarque qu'aucun pic d'oxydation n'est observé.

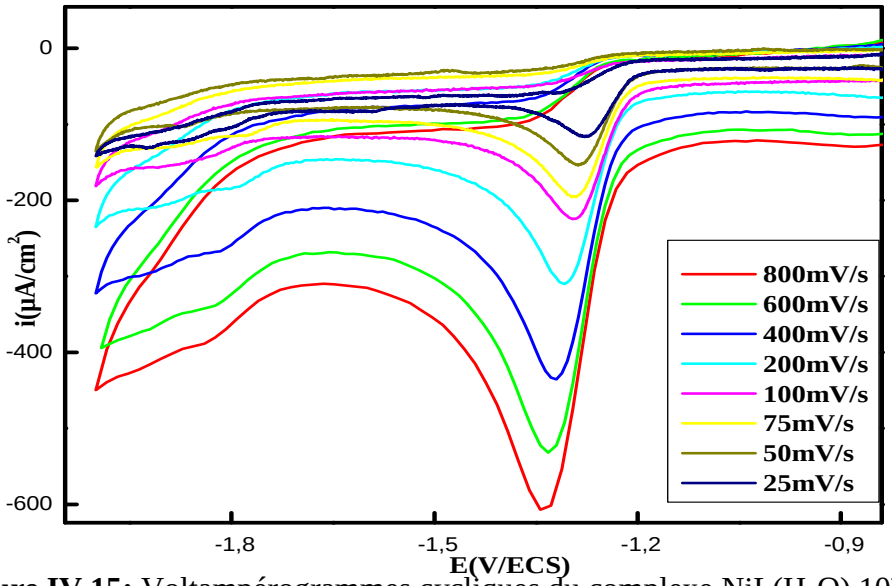


Figure IV.15: Voltampérogrammes cycliques du complexe NiL(H_2O) 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -850 à -2000 mV/ECS.

Evolution des courants et des potentiels

La figure IV.16 montre que le courant du pic cathodique du couple redox Ni(II)/Ni(I) évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage. En passant par l'origine, la courbe est caractéristique d'un transfert de charge contrôlé par la diffusion.

Le tracé de l'évolution du potentiel cathodique relatif au couple Ni(II)/Ni(I) en fonction des vitesses de balayages ($E_{pc1} = f(\log v)$) est une droite de pente différente de zéro. Ceci montre que ce système est lent (Figure IV.17).

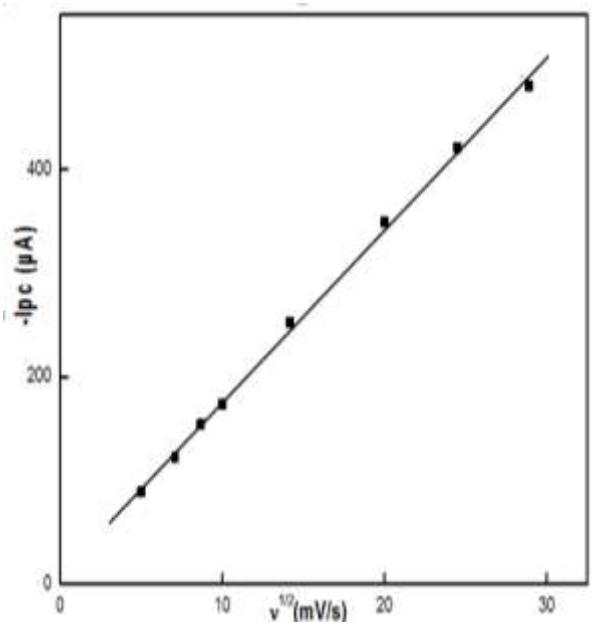


Figure IV.16: Evolution des courants I_{pc1}pour le couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.

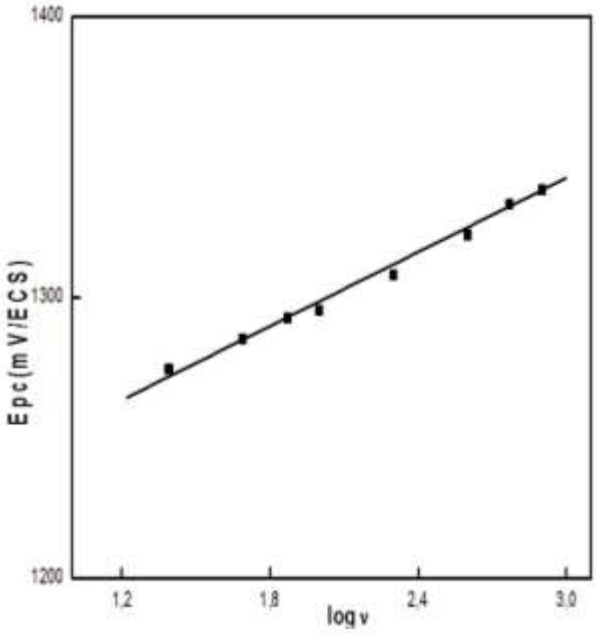


Figure IV.17: Evolution des potentiels E_{pc1} pour le couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$ en fonction de la vitesse de balayage.

L'intensité du courant du pic anodique du couple Ni(II)/Ni(III) est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure IV. 18). La variation du potentiel anodique en fonction de la racine carré des vitesses de balayage est une droite de pente différente de zéro (Figure IV. 19). Ceci exprime la convergence du système vers un système diffusionel lent.

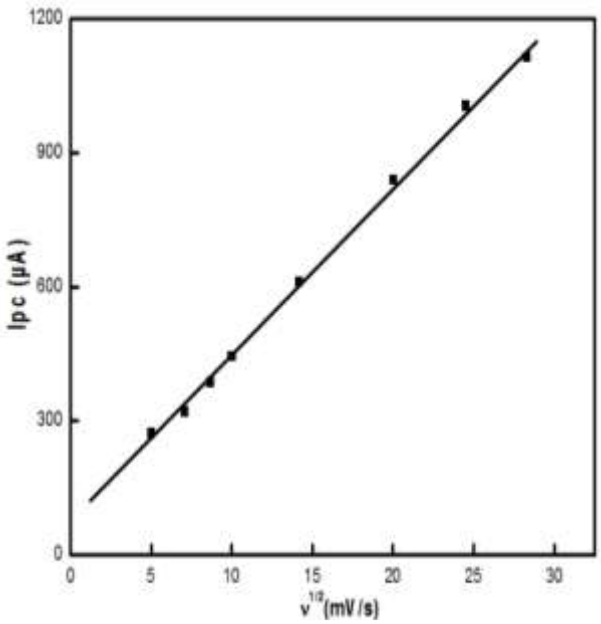


Figure (IV. 18) : Evolution des courants I_{pa1} pour le couple redox Ni(II) en Ni(III) en fonction des vitesses de balayage.

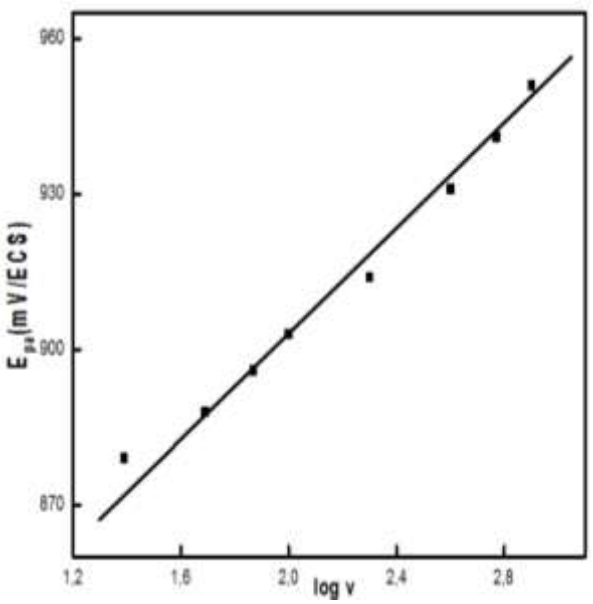


Figure (IV. 19) : Evolution des potentiels E_{pa1} pour le couple redox Ni(II) en Ni(III) en fonction des vitesses de balayage.

IV.4.2. Influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode tournante à disque

Les résultats de l'évolution du courant limite de la réduction de Ni(II) en Ni(I) en fonction de la vitesse de rotation sont représentés dans le tableau IV.4.

Le tracé $1/i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ est une droite (Figure IV.20), montrant que le processus de cette réduction est un système de diffusion.

Tableau IV.4 : Caractéristiques électrochimiques du couple redox Ni(II)/Ni(I) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

ω(tr.min^{-1})	ω(rd.s^{-1})	$\omega^{1/2}$	i_{lim} (µA/cm^2)	$\omega^{-1/2}$ (rd$^{-1/2}$.s$^{1/2}$)	$1/i_{lim}$(µA^{-1}.cm^2)
500	57,35	7,23	0,854	0,138	1170,6.10^{-3}
1000	104,72	10,23	1,09	0,097	917,43.10^{-3}
1500	157,08	12,53	1,307	0,079	765,11.10^{-3}
2000	209,43	14,47	1,382	0,069	723,59.10^{-3}
2500	261,80	14,72	1,54	0,067	649,35.10^{-3}
3000	314,16	17,72	1,639	0,056	0.61013.10^{-3}

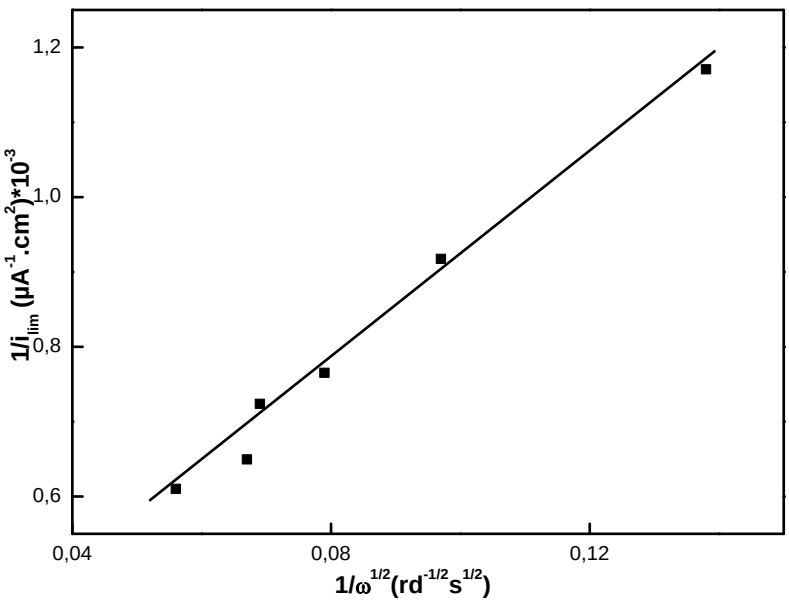


Figure IV.20: Evolution de $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Ni(II)/Ni(I) du complexe $NiL(H_2O)$

Nous avons calculé le coefficient de diffusion pour l'espèce électroactive Ni(II), en utilisant la relation de LEVICH (12). Nous obtenons $\mathbf{D_{ox}}$ =5,1748 $10^{-6}cm^2s$.

IV.5. Comportement électrochimique du complexe de zinc

La figure IV.21 montre le cyclovoltampérogramme du comportement électrochimique du complexe de zinc ($ZnL(H_2O)$) enregistré entre –2200 et 1700mV/ECS. Ainsi il est mis en évidence deux pics cathodiques situés à -1602 et -2050mV/ECS, Le voltampérogramme est presque identique à celui du ligand (Figure IV.2). Au balayage retour trois vagues d'oxydations apparaissent à 713, 964 et 1288mV/ECS. Les vagues de réduction et d'oxydation sont déplacées cathodiquement et anodiquement respectivement par apport à celles du ligand. Ce déplacement de potentiel peut être expliqué par une délocalisation électronique due à la coordination du métal. Ceci confirme la complexation du ligand avec le zinc **[22, 23].**

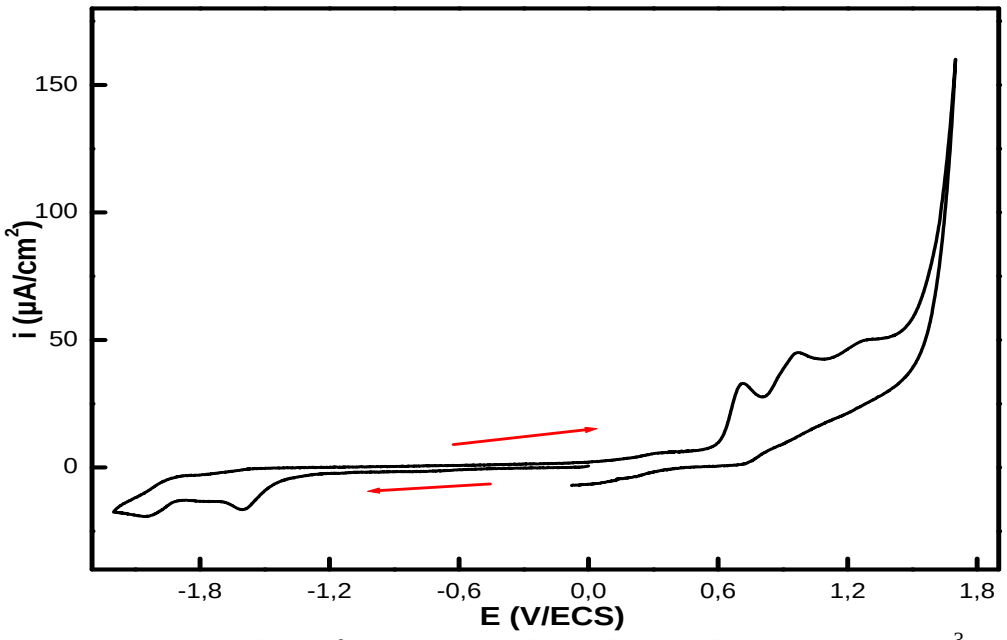


Figure IV.21: Voltampérogramme cyclique du complexe $ZnL(H_2O)$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M v =100 mV/s.

L'étude de la cinétique des processus d'oxydation et de réduction est montrée par les tracés de l'intensité du courant anodique i_{pa1} de premier pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et la variation du potentiel anodique en fonction de (log v) (Figures IV.22, IV.23). Il ressort que l'oxydation est régie par un control diffusionel lent.

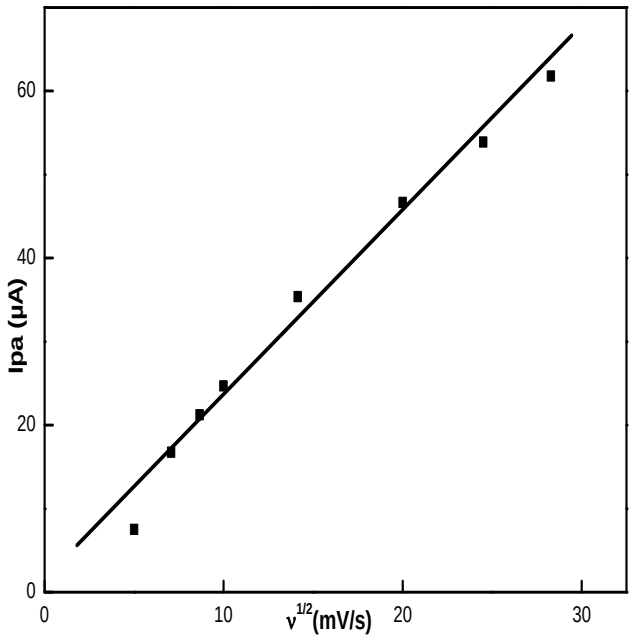


Figure IV.22: Evolution des courants I_{pa1} pour le complexe $ZnL(H_2O)$ en fonction des vitesses de balayage.

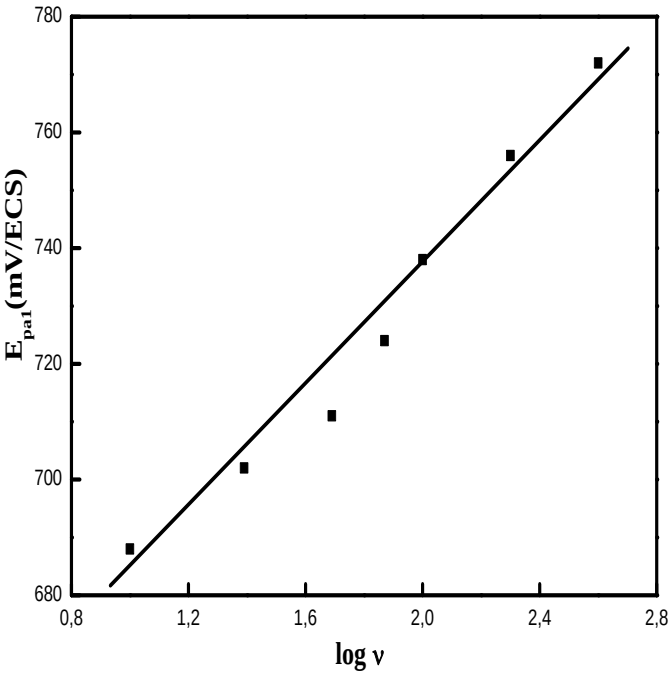


Figure IV.23: Evolution des potentiels E_{pa1} du complexe $ZnL(H_2O)$ en fonction des vitesses de balayage.

IV.6. Comportement électrochimique du complexe de manganèse

Le voltampérogramme du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2$ (Figure IV.24) présente trois pics de réduction à E_{pc1} = -125 , E_{pc2} = -1620 et E_{pc3}= -2000mV/ECS. Le premier est attribué à la réduction des espèces Mn(III) en Mn(II) **[24, 25]**. Le deuxième est irréversible et est probablement dû à la réduction d'une espèce de ligand, alors que le troisième illustre la réduction de la fonction imine du ligand. Le balayage retour montre l'apparition de trois vagues anodiques E_{pa1}= -1850, E_{pa2}= -50 et E_{pa3}= 1451mV/ECS. La première vague exprime la réoxydation de la fonction imine du ligand. La deuxième est due à l'oxydation de Mn(II) en Mn(III) **[24]**, tandis que la troisième qui est irréversible est attribuée à l'oxydation du ligand.

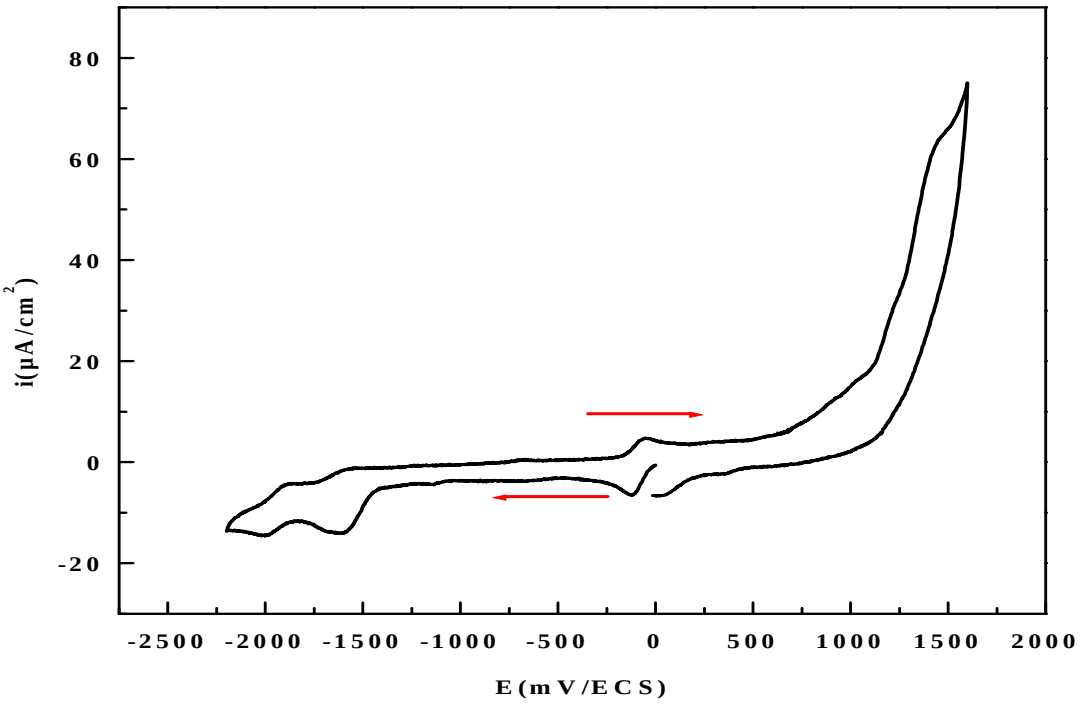


Figure IV.24: Voltampérogramme cyclique du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100mV/s.

IV.6.1. Influence de la vitesse de balayage

Nous nous sommes intéressé à l'étude du système redox Mn(III)/Mn(II). Nous avons étudié l'évolution des potentiels et des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La figure IV.25 montre l'évolution des voltampérogrammes enregistrés entre -500 et +500mV/ECS en fonction des vitesses de balayage des potentiels.

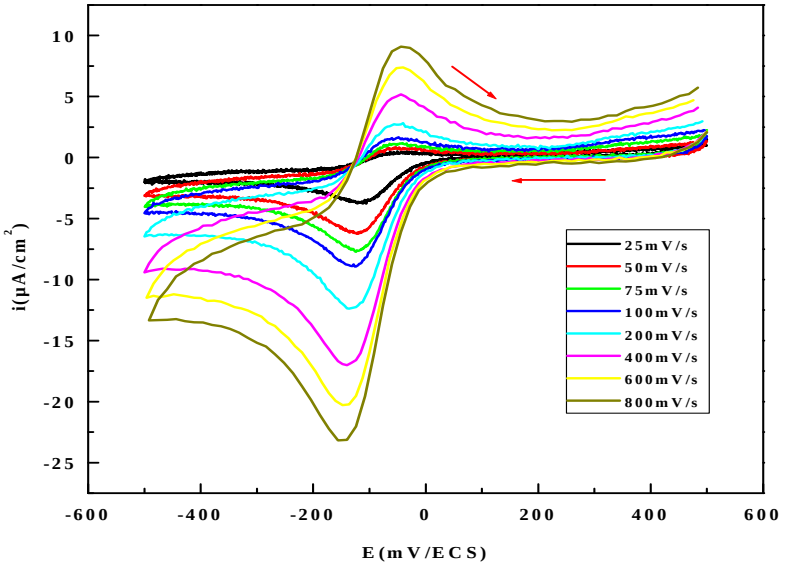


Figure IV.25 : Voltampérogrammes cycliques du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2 10^{-3}$ M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -500 et +500 mV/ECS.

Evolution des potentiels

Dans ce cas, la valeur du potentiel de pic cathodique E_{pc1} se déplace négativement (Figure IV. 26). Le centre métallique fournit un couple redox dont le potentiel de demi-vague avoisine $E_{pc(1/2)} \approx$ -70 mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ est supérieur à 60/n mV et augmente au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente (Figure IV. 27). Ce qui fait converger le couple étudié vers un système rédox quasi-réversible **[26]**.

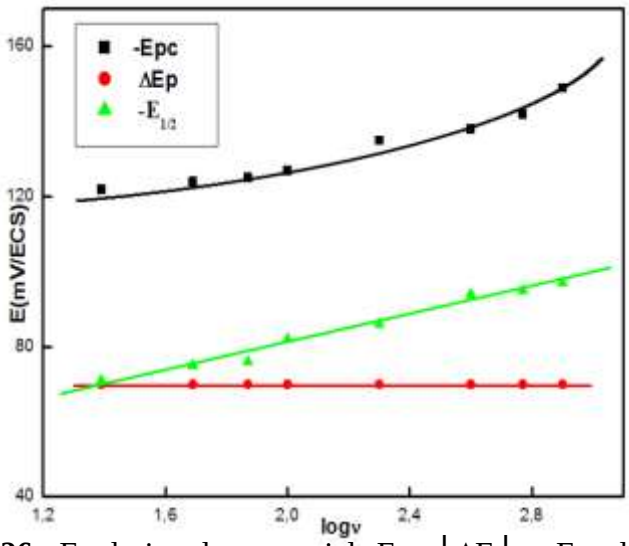


Figure IV. 26 : Evolution des potentiels E_{pc}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Mn(III)/Mn(II) du complexe $MnL(CH_3CO^{2-})_2$ en fonction de la vitesse de balayage.

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage. Le rapport des courants anodiques et cathodique est inférieur de l'unité. Ceci montre que le processus à l'électrode est purement diffusionnel et quasi-réversible (Figure IV.27).

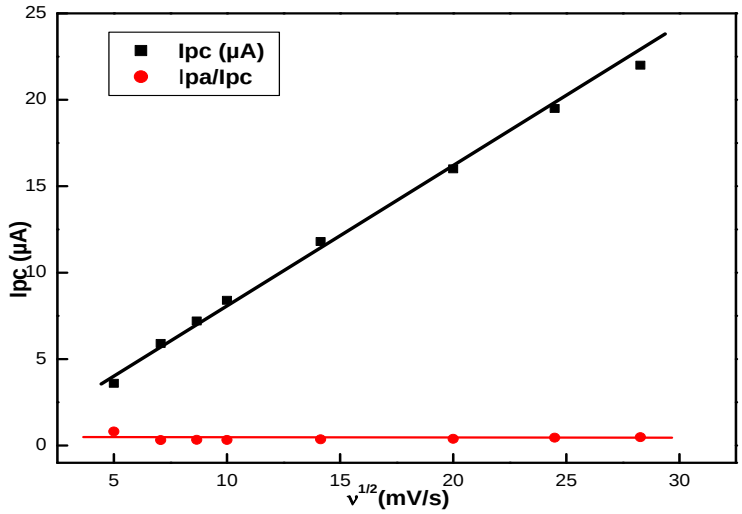


Figure IV.27 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Mn(III)/Mn(II) en fonction des vitesses de balayage.

IV.6.2. Influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode tournante à disque

L'étude de la variation du courant en fonction de la vitesse de rotation ω de l'électrode est réalisée pour une vitesse de 10mV/s dans une solution de concentration 10^{-3}M.

La figure IV.28 représente les voltampérogrammes relatifs au couple redox Mn(III)/Mn(II), du complexe de manganèse, obtenus pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Nous remarquons, un seul palier qui ne varie pas et dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

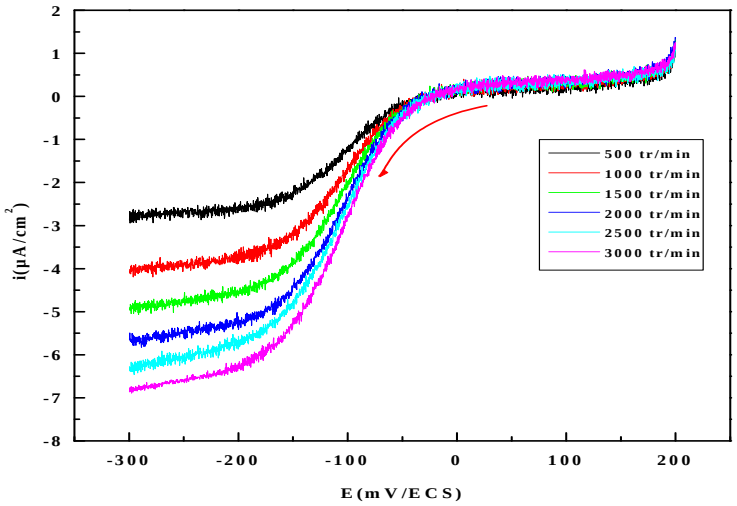


Figure IV.28: Courbes intensité–potentiel obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, enregistrées entre 200 et –300mV/ECS et à une vitesse de balayage de 10mV/s.

La figure IV.29 représente la variation de $1/i_{lim}$ en fonction de l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode.

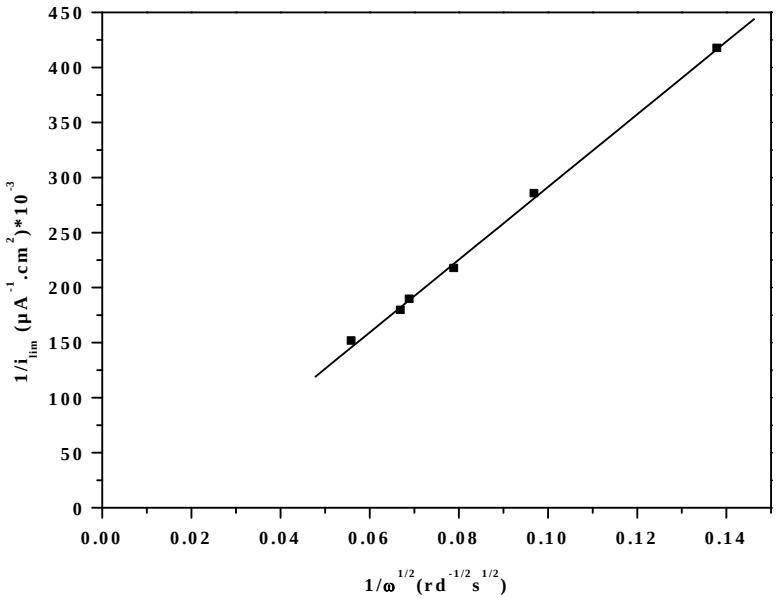


Figure IV.29 : Evolution du $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple redox Mn(III)/Mn(II)

On remarque que le tracé de $1/i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ est une droite. Le courant limite observé est donc un courant contrôlé par la diffusion. Ce qui est en accord avec les résultats antérieurs. La valeur du coefficient de diffusion calculée à partir des courants limites de réduction de Mn(III) en Mn(II) est D= 3.88 10^{-9} cm^2s^{-1}.

IV.7. Comportement électrochimique du complexe de cobalt

La même étude voltampérommetrique a été réalisée pour le complexe $CoL(H_2O)_2$ (Figure IV.30). Trois pics cathodiques situés à E_{pc1} = -1100, E_{pc2} = -1840 et à E_{pc3} = -2000 mV/ECS sont observés. Le premier pic est attribué à la réduction des espèces Co(II) en Co(I) **[26, 34],** le deuxième à la réduction de Co(I) en Co(0) **[33]** et le troisième représente la réduction de la fonction imine du ligand. En oxydation, on observe cinq pics à E_{pa1}=-1940 mV/ECS dû à la réoxydation du ligand, E_{pa2} = -1750mV/ECS dû à l'oxydation de Co(0) en Co (I) suivi d'un poste pic, E_{pa3}= -1040mV/ECS à l'oxydation du Co(I) en Co(II) et E_{pa4}= +124mV/ECS à l'oxydation du Co(II) en Co(III) **[26,28].** Le dernier pic situé à E_{pa5}= 1163 mV/ECS correspond à l'oxydation du ligand.

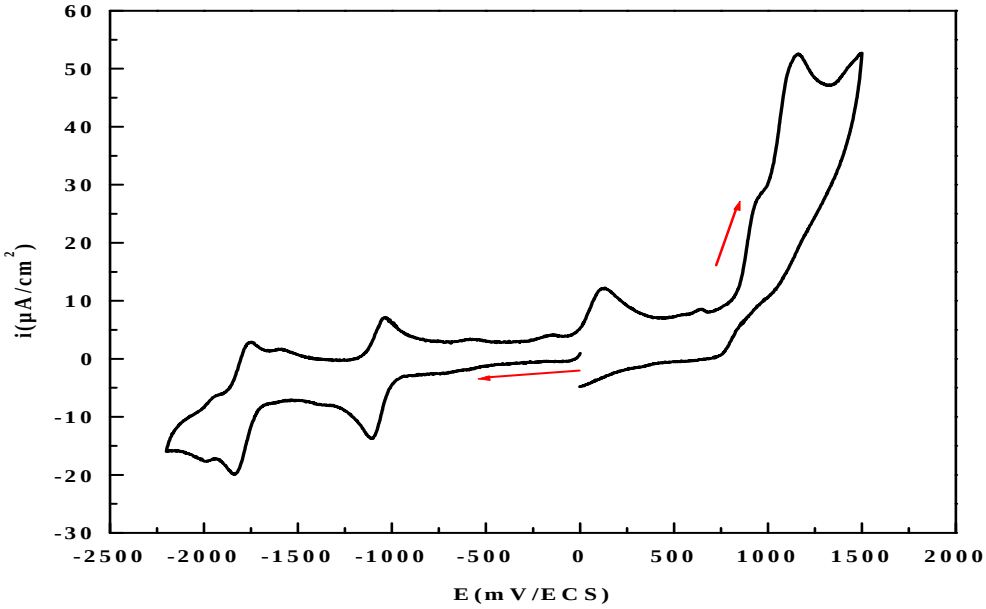


Figure IV.30: Voltampérogramme cyclique du complexe CoL $(H_2O)_2$ 10^{-3}M enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, v =100 mV/s.

IV.7.1. Influence de la vitesse de balayage

Les voltampérogrammes cycliques correspondants (Figure IV.31), enregistrés dans un domaine de potentiel allant de –2200 à 1700 mV/ECS, et avec différentes vitesse de balayage (v = 25 à 800 mV/s) montrent que l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel implique l'accroissement de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction. Un léger déplacement des potentiels des pics est noté au fur et à mesure que la vitesse de balayage croit.

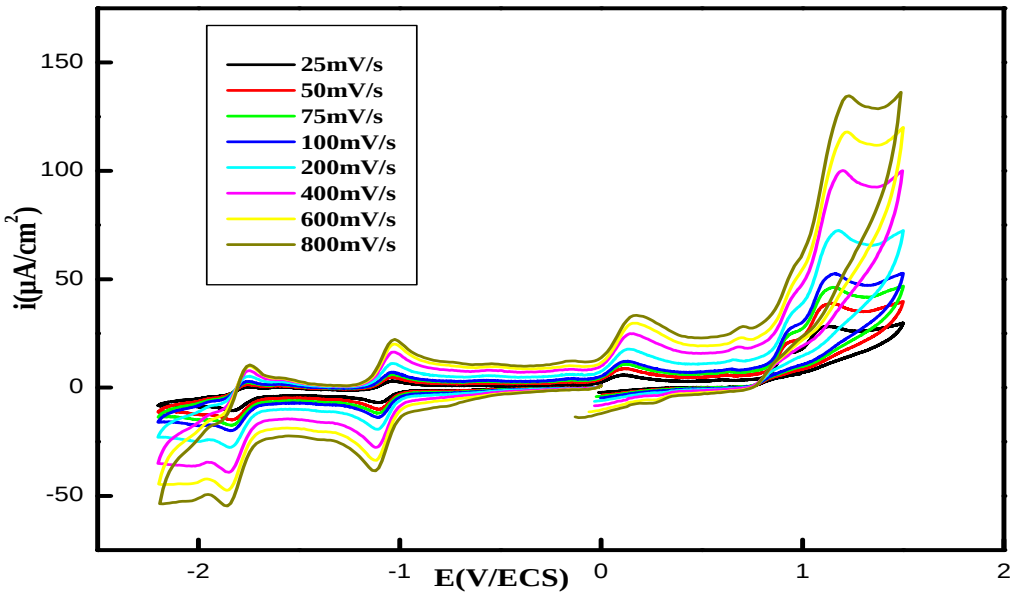


Figure IV.31: Voltampérogrammes cycliques du CoL$(H_2O)_2$ (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, entre -2200 et 1700mV/ECS.

Afin d'étudier le premier couple redox Co(III)/Co(II), nous avons limité le domaine de potentiel entre –500 et +500mV/ECS. Nous avons observé que le pic situé à +124 mV/ECS présente un pic retour vers 2.28 mV/ECS (Figure IV.32). Les potentiels et les courants des pics évoluent en fonction des vitesses de balayage.

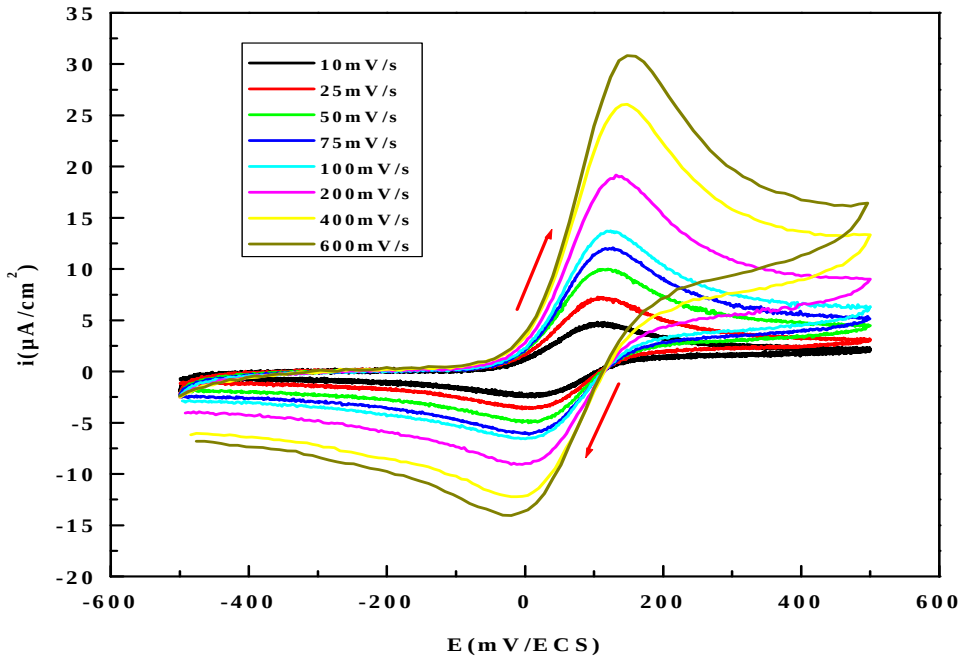


Figure IV.32 : Voltampérogrammes cycliques du complexe $CoL(H_2O)_2$ 10^{-3} M, enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre -500 et +500 mV/ECS.

Evolution des potentiels

On note que :

- la fonction E_{pc} (Co(III)/Co(II)) = f (log v) est une courbe, E_{pc} varie vers les potentiels les plus négatifs d'autant plus que la vitesse est plus grande (Figure IV.33).
- le potentiel de demi vague ($E_{1/2}$ = -65 m V/ECS) est pratiquement invariable vis-à-vis des vitesses de balayage.
- Quant aux différences de potentiels $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$, on voit qu'elles subissent une augmentation en fonction de la vitesse de balayage de 10 mV/s ($|\Delta E|$ = 100mV/ECS) jusqu'à 600mV/s ($|\Delta E|$ = 170mV/ECS).

Ces résultats sont compatibles avec un transfert électronique semi-rapide **[34]**.

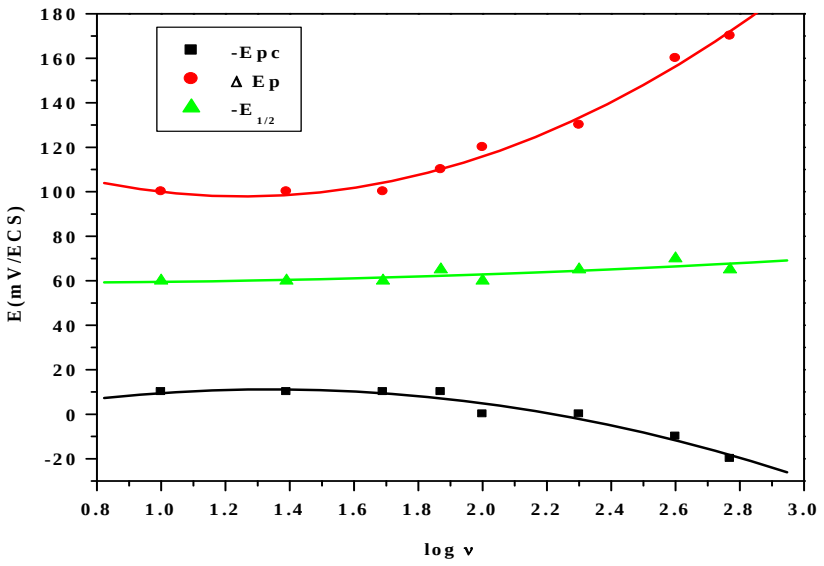


Figure IV.33: Evolution des potentiels E_{pc}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Co(III)/Co(II) du complexe CoL $(H_2O)_2$ en fonction de la vitesse de balayage.

Evolution des courants

- Le tracé de la variation de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_{pa}=f(v^{1/2})$ est une droite ce qui nous permet de dire que le processus de transfert est contrôlé par un régime diffusionnel (figure IV.34).
- Le rapport des courants anodiques et cathodiques Ip_a/Ip_c tend vers l'unité. Nous conclurons que le processus à l'électrode est quasi-réversible (Figure IV.34).

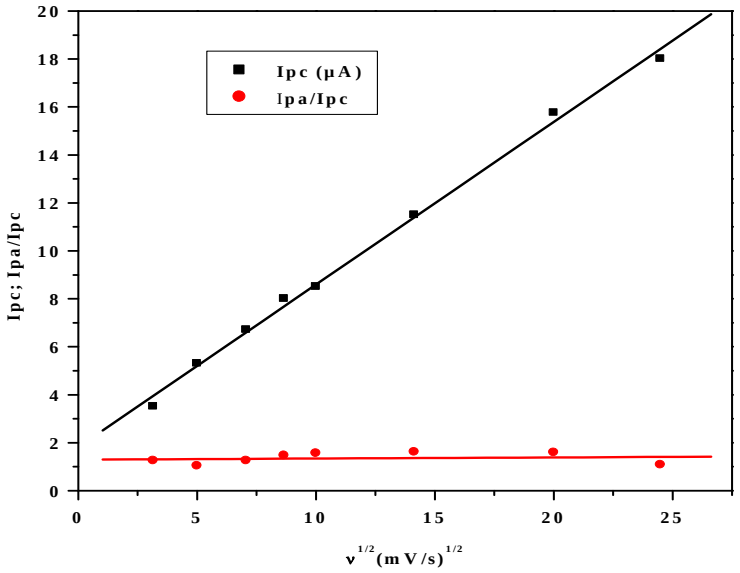


Figure IV.34: Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(III)/Co(II) en fonction des vitesses de balayage.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques des voltampéromogrammes correspondant aux systèmes redox Co(II)/Co(I) et Co(I)/Co(0) sont regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Evolution des principaux paramètres électrochimiques des deux couples redox Co(II)/Co(I) et Co(I)/Co(0) en fonction de la vitesse de balayage.

	Couple redox Co(II)/Co(I)					**Couple redox Co(I)/Co(0)**				
v (mV/s)	$-E_{pa}$ (mV/ECS)	$-E_{pc}$ (mV/ECS)	I_{pa} (µA/cm^2)	I_{pc} (µA/cm^2)	I_{pa}/I_{pc}	$-E_{pa}$ (mV/ECS)	$-E_{pc}$ (mV/ECS)	I_{pa} (µA/cm2)	I_{pc} (µA/cm^2)	I_{pa}/I_{pc}
25	1028	1105	05.66	05.78	00.98	1747	1831	02.87	07.02	00.40
50	1035	1107	06.59	09.01	00.72	1753	1835	04.91	10.42	00.47
75	1035	1109	07.8	10.39	00.75	1754	1839	05.70	12.44	00.45
100	1034	1111	11.21	12.08	00.93	1754	1840	06.85	13.6	00.5
200	1034	1113	16.26	15.83	01.02	1754	1844	09.19	17.65	00.52
400	1028	1119	26.80	20.22	01.03	1750	1849	15.11	24.71	00.61
600	1026	1126	21.64	24.55	00.88	1744	1854	19.61	28.73	00.68
800	1024	1127	21.8	29.78	00.73	1740	1861	19.88	32.11	00.62

On note dans ce cas que les intensités des courants des pics des couples redox Co(II)/Co(I) et Co(I)/Co(0) varient de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Le rapport du courant anodique sur le courant cathodique tend vers l'unité (Figure IV. 35 et Figure IV. 37), Ceci indique que le transfert de chargé est contrôlé par la diffusion. Les traces du potentiel cathodique E_{pc} en fonction des vitesses de balayage sont des courbes (Figure IV. 36. et Figure IV. 38). La différence entre les potentiel anodique et cathodique $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ est supérieur à 60/n mV et croit avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ceci confirme la quasi-réversibilité des deux systèmes rédox Co(II)/ Co(I) et Co(I)/Co(0) [10].

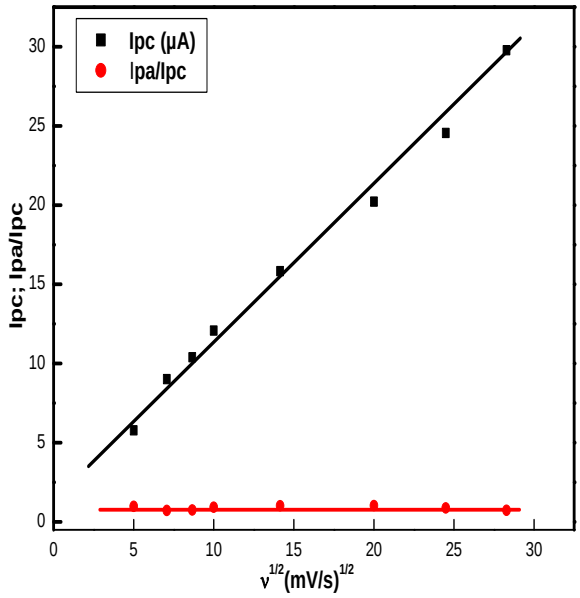


Figure IV.35 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(II)/Co(I) en fonction des vitesses de balayage.

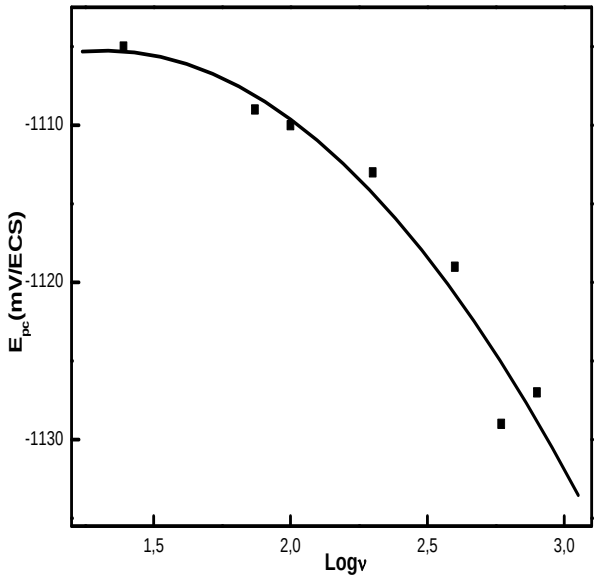


Figure IV.36 : Evolution des potentiels cathodiques du couple redox Co(II)/Co(I) en fonction des vitesses de balayage.

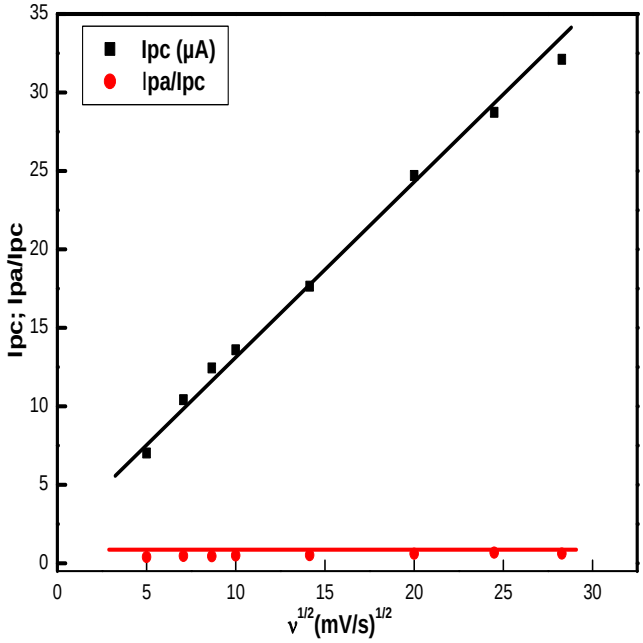


Figure IV.37 : Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Co(I)/Co(0) en fonction des vitesses de balayage.

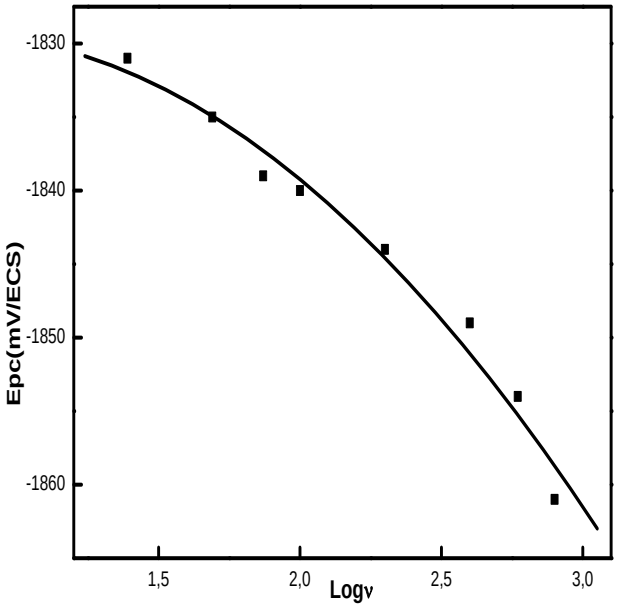


Figure IV.38 : Evolution des potentiels cathodiques du couple redox Co(I)/Co(0) en fonction des vitesses de balayage.

IV.7.2. Influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode tournante à disque

Les courbes intensité–potentiel obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante à disque enregistrées entre 300 et –200mV/ECS (Figure IV.39) présentent un seul palier de diffusion dont l'intensité augmente au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente.

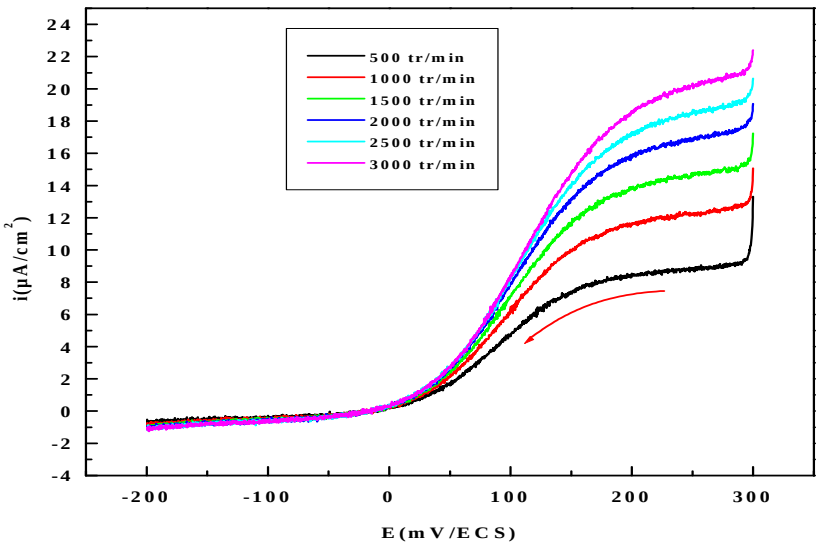


Figure IV.39: Courbes intensité–potentiel obtenues pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, enregistrées entre -200 et +300 mV/ECS et à une vitesse de balayage de 10mV/s.

L'analyse de ces courbes montre que le tracé $1/i_{lim} = f\ (\omega^{1/2})$ est une droite (Figure IV.40) confirmant que le courant dû à cette réduction est un courant de diffusion. Le coefficient de diffusion pour l'espèce électroactive Co(III) est déterminé et il est égal à 2.51 10^{-8} cm^2s^{-1}.

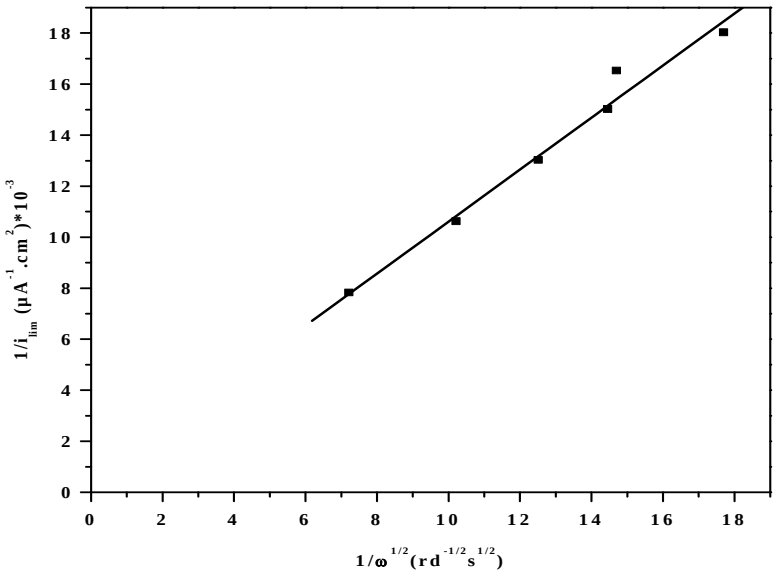


Figure IV.40: Evolution du $1/i_{lim}$ en fonction de $(1/\omega^{1/2})$ du couple rédox Co(III)/Co(II)

IV.8. Comportement électrochimique du complexe de fer

L'étude du comportement électrochimique du complexe de fer ($FeL(H_2O)$) (10^{-3} M), à été effectuée dans le domaine de potentiel allant de –2200 et +1700mV/ECS, à une vitesse de balayage 100mV/s (Figure IV.41). On constate cinq pics cathodiques situés vers E_{pc1} = -246 mV/ECS, E_{pc2} = -1340 mV/ECS, E_{pc3} = -1543mV/ECS, E_{pc4} = -1759mV/ECS et E_{pc5} = -2028mV/ECS. On attribue le premier pic à la réduction de Fe(III) en Fe(II) **[35-38]**, le second à la réduction du Fe(II) en Fe(0) **[38,39]** et le troisième et le quantième pic sont due probablement à la réduction du ligand**.** La dernière vague est due à la réduction de la fonction imine du ligand. En oxydation on remarque six vagues anodiques vers E_{pa1} = - 1934 mV/ECS, E_{pa2} = -1683mV/ECS, E_{pa3} = -1450mV/ECS, E_{pa4} = -224mV/ECS, E_{pa5} = +923 mV/ECS et E_{pa6} = +1295mV/ECS. La première et la deuxième vague sont attribuées à la réoxydation du ligand, la troisième est attribuée à l'oxydation de Fe(0) en Fe(II). La quatrième est due à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) et la cinquième vague irréversible pouvait être attribuée à l'oxydation de Fe(III) en Fe(IV) **[35, 36, 38, 40].** La sixième est due à l'oxydation des groupements du ligand.

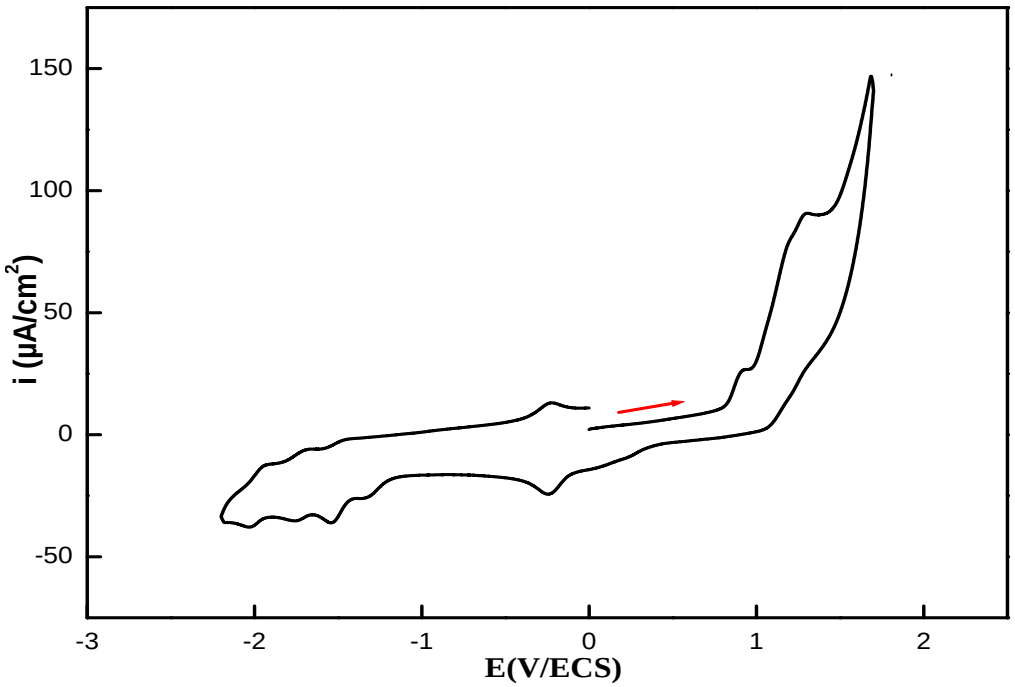


Figure IV.41: Voltampérogramme cyclique du complexe $FeL(H_2O)$ (10^{-3} M) enregistré sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M, υ =100 mV/s.

IV.8.1. Influence de la vitesse de balayage

Nous nous intéressons au couple rédox Fe(III)/Fe(II) à $E_{1/2}$ = -203 mV à une vitesse de balayage égal 100mV/s. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation progressive des intensités de courant des pics cathodiques I_{pc} et anodique I_{pa} au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente (Figure IV.42).

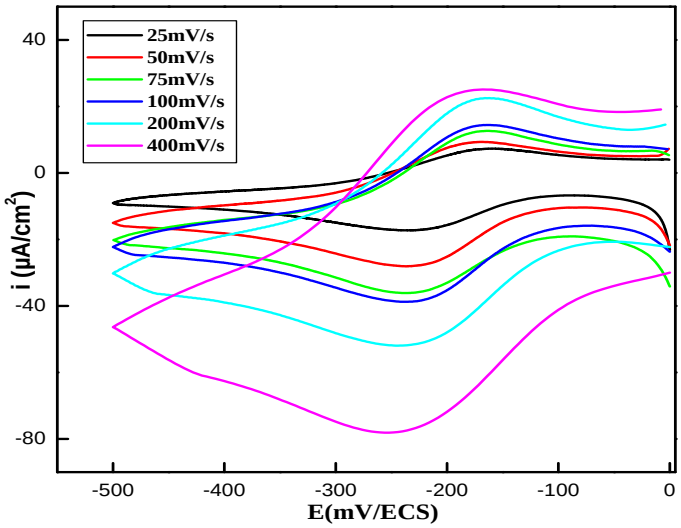


Figure IV. 42: Voltampérogrammes cycliques du complexe FeL (H_2O) 10^{-3} M, enregistrés sur CV dans une solution (DMF+ Bu_4NPF_6) 0,1M entre 0 et -500 mV/ECS en fonction de la vitesse de balayage.

Evolution des potentiels

La fonction $E_{pc1} = f$ (Log (v)) est une droite de pente nulle. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ sont stables au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue pour les vitesses de 25 à 100mV/s (Figure IV.43). Ce qui implique que le système redox est réversible **[41].**

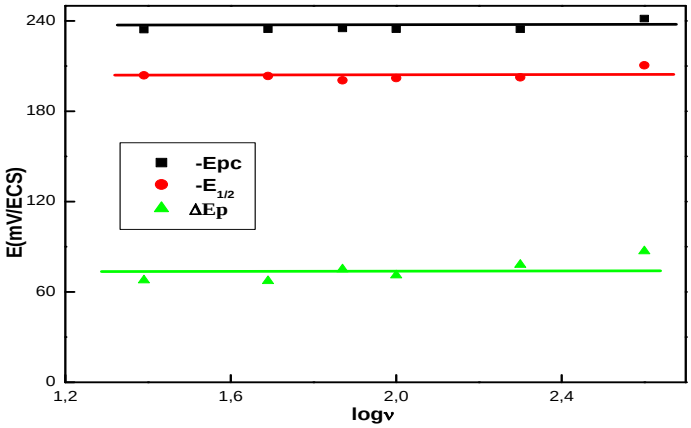


Figure IV.43: Evolution des potentiels E_{pc1}, $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du couple redox Fe(III)/Fe(II) du complexe FeL(H_2O) en fonction de la vitesse de balayage.

Evolution des courants

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages en passant par l'origine. Le rapport des courants anodiques et cathodiques Ipa/Ipc tend vers l'unité exprimant ainsi la convergence du système redox vers une réversibilité (figure IV.44).

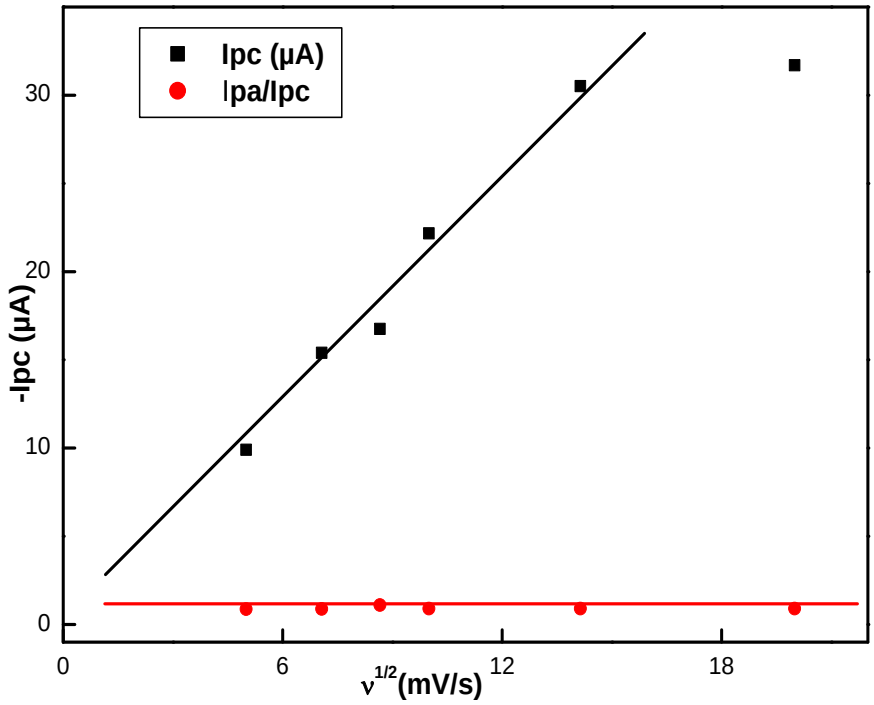


Figure IV.44: Evolution des courants I_{pc} et I_{pa}/I_{pc} du couple redox Fe(III)/Fe(II) en fonction des vitesses de balayage.

IV.9. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique du ligand et de ses complexes avec les métaux de transition Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) et Fe(II) a permis de tirer les conclusions suivantes:

- ✓ Le ligand tétradentate le bis - [5-methoxy Salicylidéne]-2,3-diiminopyridine présente deux pics d'oxydation irréversible et deux pics de réduction.

- ✓ Les complexes de cuivre, nickel, manganèse, et fer présentent deux couples redox. Le processus du couple redox M(III)/M(II) est un transfert de charge quasi-réversible ou lent contrôlé par la diffusion. A l'inverse de tous les autres complexes le cobalt exhibit trois couples redox dont le premier est quasi réversible et diffusionel.

- ✓ L'oxydation et la réduction du ligand est présentée à des potentiels différents et très négatifs dans tous les cyclovltampéropgrammes des complexes étudiés.
- ✓ les systèmes d'oxydorédox des couples Ni(II)/Ni(I), Ni(II)/ Ni(III) et di couple Cu(II) / Cu(III) sont irréversible et le transfert de charge est contrôlé par la diffusion.

Références bibliographiques

[1] P. Gili, M.G.M. Reyes, P.M. Zarza, I.L.F. Machado, M.F. C. GuedesdaSilva, M. Lemos et A.J.L. Pombeiro, Inorg. Chim. Acta., 25 (1996) 244.

[2] A. Aldenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo et J. Pinson, Langmuir**,**20 (2004) 8243.

[3] M.M.H. Khalil, M.M. Aboaly et R.M. Ramadan, Spectrochim. Acta, A., 61 (2005) 157.

[4] T. Balić, B. Marković, M. Medvidović-Kosanovic, J. Mol. Struct., 1084 (2015) 82.

[5] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem., 59 (1955) 494.

[6] S. Naskar, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick et S.K. Chattopadhyay, Polyhedron, 30 (2011) 529.

[7] S. Ilhan, H. Temel, I. Yilmaz et M. Sekerci, Polyhedron, 26 (2007) 2795.

[8] E. Franco, E. Lopez-Torres, M.A. Mendiola et M.T. Sevilla, Polyhedron,19 (2000) 441.

[9] A. Ourari, D.Aggoun et L. Ouahab, Inorg. Chem. Commun., 33 (2013) 118.

[10] I. Yilmaz, Trans. Met. Chem., 33 (2008) 259.

[11] A.D. Kulkarni, S.A. Patel et P.S. Badami, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 717.

[12] B. Le Gall, F. Conan, N. Cosquer , J.M. Kerbaol, M.M. Kubicki, E.Vigier, Y. LMest et J. S. Pala, Inorg. Chim. Acta., 324 (2001) 307.

[13] D. Utz, S. Kisslinger, F. W. Heinemann, F. Hampel et S. Schindler, Eur. J. Inorg. Chem., (2011) 262.

[14] N. Raman, A. Kulandaisamy et C. Thangaraja, Trans. Met. Chem., 28 (2003) 29.

[15] H. Zhou, Z. H. Peng, Z. Q. Pan, Y. Song, Q. M. Huang et X. L. Hu, Polyhedron, 26 (2007) 3233.

[16] A.H. Kianfar, L. Keramat, M. Dostani, M. Shamsipur, M. Roushani et F. Nikpour, Spectrochim. Acta. Part A., 77 (2010) 424.

[17] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte et B. Castro, Polyhedron, 19 (2000) 655.

[18] J. Manonmani, Ra. Thirumuruhan, M. Kandaswamy, V. Narayanan, S. Shanmuga undara Raj, M.N. Ponnuswamy, G. Shanmugam et H.K. Fun, Polyhedron, 20 (2001) 3039.

[19] S. Özalp-Yaman, V. T. Kasumov et A. M. Onalc, Polyhedron, 24 (2005) 1821.

[20] E. Tas, A. Kilic, M. Durgun, L. Küpecik, I. Yilmaz et S. Arslan, Spectrochim. Acta, Part

A., 75 (2010) 811.

[21] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E.M. Pasciak et D. G. Peters, Polyhedron, 67 (2014) 59.

[22] P. S. Zhao, H. Y. Wang, J. Song et L. D. Lu, Struct. Chem., 21 (2010) 977.

[23] P. U. Maheswari, S. Barends, S. Özalp-Yaman, P. d. Hoog, H. Casellas, S.J. Teat, C. Massera, M. Lutz, A.L.Spek, G.P.V. Wezel, P. Gamez et J. Reedijk, J. Eur. Chem., 13 (2007) 5213.

[24] S. Biswas, K. Mitra, C.H. Schwalbe, C.R. Lucas, S.K. Hattopadhya et B. Adhikary, Inorg. Chim. Acta., 358 (2005) 2473.

[25] K. Mitra, S. Biswas, C. R. Lucas et B. Adhikary, Inorg. Chim. Acta., 359 (2006) 1997.

[26] A. Böttcher, T. Takeuchi, K.I. Hardcastle, T.J. Meade, H.B. Gray, D. Cwikel, M. Kapon et Z. Dori, Inorg. Chem., 36 (1997) 2498.

[27] I. Yilmaz, S. Ilhan, H. Temel et A. Kilic, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 63 (2009) 163.

[28] A.A. Khandar, B. Shaabani, F. Belaj et A. Bakhtiari, Inorg. Chim. Acta., 360 (2007) 3262.

[29] P. Siega, V. Vrdoljak, C. Tavagnacco et R. Dreos, Inorg. Chim. Acta., 387 (2012) 93.

[30] I. Yilmaz et M. B. Koçak, Polyhedron, 23 (2004) 1279.

[31] S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaee et A. Amiri, Polyhedron, 30 (2011) 1651.

[32] M. Canàdas, E. López-Torres, A. Martínez-Arias, A. Mendiola et T. Sevilla, Polyhedron, 19 (2000) 2059.

[33] E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, A.A. Moiseeva, M.G. Tsepkov et N.V. Zyk, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 56 (2007) 339.

[34] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori et C. A. Bignozzi, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 11215.

[35] A. Ourari, K. Ouari, M. A. Khan et G. Bouet, J. Coord. Chem., 61 (2008) 3846.

[36] J.T. Groves et J.A. Gilbert, Inorg. Chim., 25 (1986) 125.

[37] V.R. Souza, H.R. Rechenberg, J.A. Bonacin et H.E. Toma, Spectrochim. Acta, Part A., 71 (2008) 1296.

[38] A. Kumar, P. Tevatia, Sweety et R. Singh, Der. Pharma Chem., 14 (2016) 133.

[39] D. Merli, A. Proumo et C. Doss, J. Pharm.Analy., 2 (2012) 450.

[40] R. A. Odhiambo, G. K. Muthakia et S. M. Kagwanja, Trans. Met Chem., 37 (2012) 431.

[41] B. Carrfé, J.P. Costes, J.B. Tommasino et D.D. Montauzon, Polyhedron, 12 (1993) 641.

Chapitre V

Application en électrocatalyse et en corrosion

V.1. Application en électrocatalyse

Introduction

L'oxydation électrochimique des composés organiques fait l'objet important de très nombreuses études dans la technologie moderne. Plusieurs réactions d'oxydoréduction sont catalysées par les complexes de métaux de transition. L'activité catalytique de ces complexes varie avec le type de ligands, d'ions métalliques et avec les sites de coordination **[1-2]**. Les chélates des complexes bases Schiff sont les plus sélectifs dans diverses réactions catalytiques telles que l'oxydation et principalement celle des alcools , l'époxydation, , l'électroréduction des halogénures d'alkyles …..etc **[3]**. L'oxydation sélective des alcools en aldéhydes, acides ou cétones est une transformation très importante en chimie. Ainsi les alcools sont très utilisés dans l'industrie pour fabriquer d'autres espèces (éther-oxyde, alcène, acides carboxylique, ester, ...). Les complexes de cuivre(II) et de nickel(II) sont les deux principaux types de complexes utilisés dans l'oxydation du méthanol et de l'alcool benzylique dont les mécanismes réactionnels sont complexes.

L'oxydation électrocatalytique de ces derniers a fait l'objet d'un grand nombre d'études **[4-9]**. Dans ce même objectif, nous avons entrepris cette partie du travail qui vise l'oxydation électro-catalytique de ces deux types d'alcools (aliphatique et aromatique). L'étude est effectuée dans une solution de diméthylformamide (DMF), solvant utilisé lors de la caractérisation des espèces redox, en présence du tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) 10^{-1}M et en présence de 10^{-3}M de complexes synthétisés comme sites catalytiques. L'étude est réalisée sur la surface d'une électrode de carbone vitreux et à une vitesse de balayage égale à 25mV/s sous atmosphère oxygénée et à température ambiante. La concentration du catalyseur est maintenue constante. Le montage expérimental est identique à celui utilisé plus haut pour l'étude du comportement électrochimique des composés étudiés. L'effet de la concentration d'alcool est examiné.

V.1.1. Oxydation du méthanol

V.1.1.1. Application du complexe de Nickel.

L'oxydation électro-catalytique du méthanol dans le DMF, en présence de 10^{-3} M du complexe du nickel est illustrée en figure V.1. Une vague d'oxydation du méthanol en absence du catalyseur est observée à un potentiel anodique de 1113 mV/ECS. En présence du complexe de nickel, on observe une vague irréversible très nette vers un potentiel anodique (919 mV/ECS) dont l'intensité du courant croit au fur à mesure que la concentration du méthanol augmente. Ceci indique que l'oxydation du méthanol est une réaction

électrocatalytique dont le médiateur redox est Ni(III)/Ni(II). La linéarité de l'évolution de i_{pa} en fonction de la concentration du méthanol (Figure V.2) indique que l'oxydation est contrôlée par un processus de diffusion **[10]**. La vitesse d'oxydation du méthanol est limitée par le procédé catalytique à savoir la réaction entre le méthanol et les espèces de Ni(III) [**11**]. Le taux d'oxydation du méthanol dépend de cette dernière. Un plateau est observé à partir d'une concentration égale à 0,160M (Figure V.2) indiquant que tous les sites catalytiques sont saturés de méthanol. Cette valeur montre un effet maximum de la concentration du méthanol qui peut être utilisée dans ces conditions.

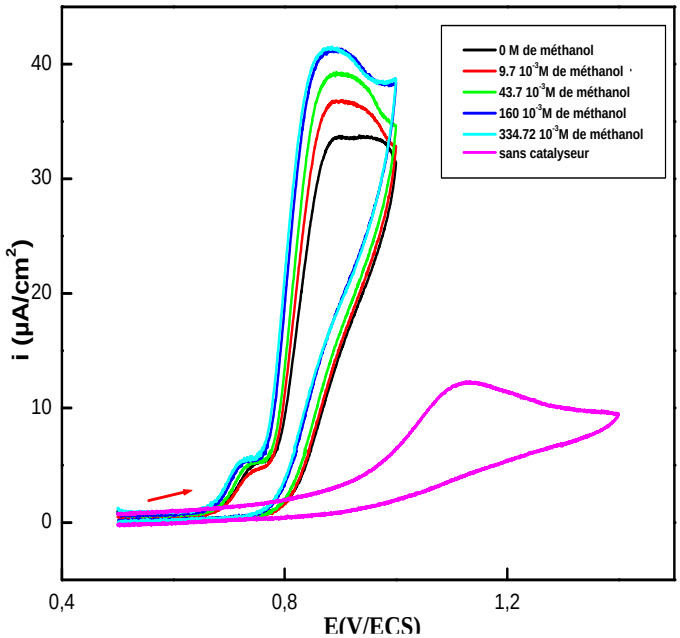


Figure V.1: Voltamogrammes cycliques du complexe de nickel(II) (10^{-3}M) enregistré dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de méthanol v =25 mV/s

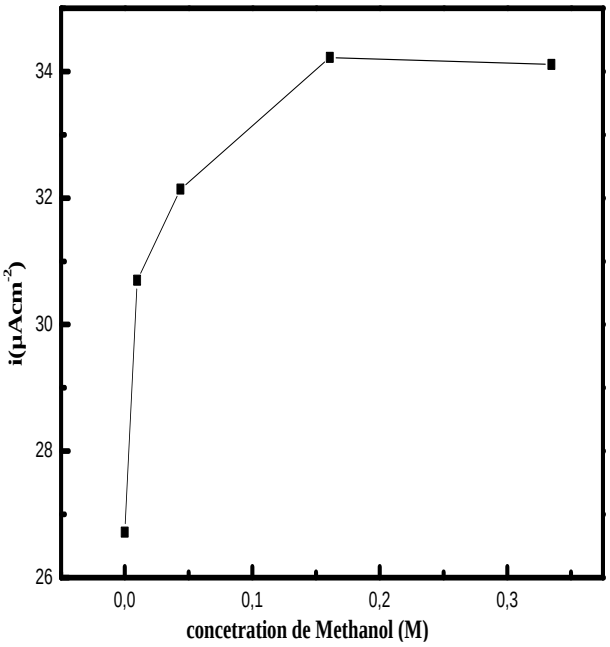


Figure V.2: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de nickel(II) en fonction de la concentration du méthanol.

V.1.1.2. Application du complexe de cuivre.

Le complexe du cuivre synthetisé est appliqué en électrocatalyse de l'oxydation du méthanol. Les courbes voltampérométriques (Figure V.3) du processus d'électrooxydation montrent l'élévation du courant du pic anodique irréversible observé à 0,83V/ECS au fur à mesure que la concentration du méthanol augmente jusqu'à la concentration 7,26M. Ce résultat est conforme avec un mécanisme électrocatalytique quant à l'oxydation du méthanol en présence du médiateur redox Cu(III)/Cu(II). Un ajout supplémentaire de méthanol induit une diminution importante du courant de pic anodique (i_{pa}), suggérant une perte partielle de l'activité électrocatalytique (Figure V.4). Le courant du pic (i_{pa}) augmente de manière linéaire

à des faibles concentrations (Figure V.4). Ceci indique que l'oxydation du méthanol est contrôlée par un processus de diffusion **[10]**.

Au vu de ces résultats il est clair que le complexe du nickel est plus réactif que celui du cuivre vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique du méthanol pour des concentrations en méthanol supérieures à 7.26M.

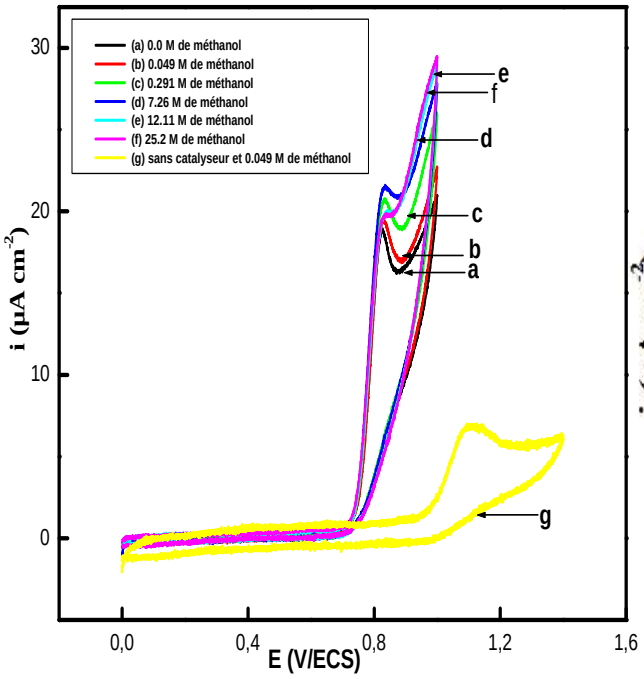


Figure V.3: Voltamogrammes cycliques du complexe de cuivre(II) (10^{-3}M) enregistré dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de méthanol v =25 mV/s

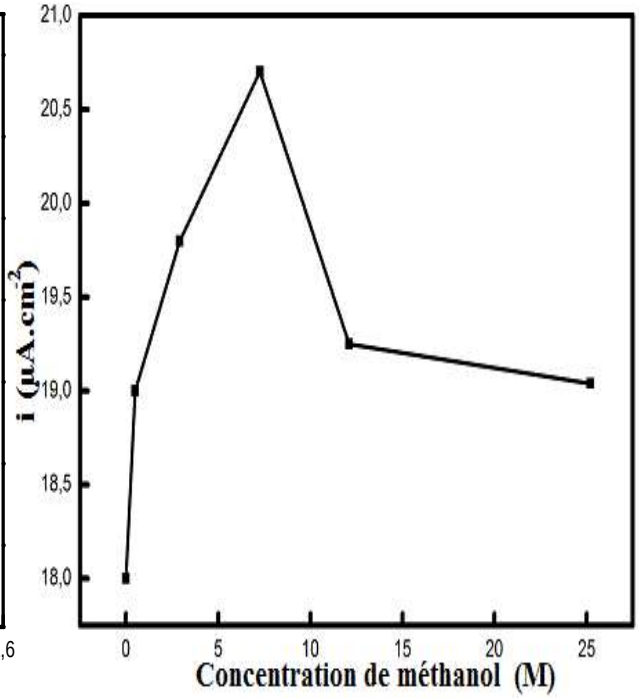


Figure V.4: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de cuivre(II) en fonction de la concentration du méthanol.

V.1.2. Oxydation de l'alcool benzylique

V.1.2.1. Application du complexe de Nickel.

Les cyclovoltomogrammes obtenus pour la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par le complexe de nickel (Ni(II)L) en utilisant différentes concentrations en alcool sont présentés sur la figure IV.5. On observe que le comportement électrocatalytique pour l'oxydation de l'alcool benzylique est semblable à celui de l'oxydation du méthanol. En effet, la différence de potentiel entre la vague d'oxydation de l'alcool benzylique en absence et en présence de catalyseur est estimée à 436mV. Un pic d'oxydation est observé au potentiel +0.775 V/ECS se déplace vers des potentiels plus anodiques (+0.850V/ECS) en présence de quantités croissantes du complexe du nickel. On note aussi l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation (i_{pa}) avec l'addition de différentes concentrations de l'alcool

benzylique. Ces résultats concordent avec un effet électrocatalytique du complexe de nickel [11].

L'effet de la concentration est tout à fait semblable à celui relatif au comportement de l'oxydation du méthanol : un pseudo-plateau est observé aux plus grandes concentrations utilisées montrant ainsi le pouvoir électrocatalytique élevé du complexe de nickel vis-à-vis de l'oxydation de l'alcool benzylique (Figure V.6).

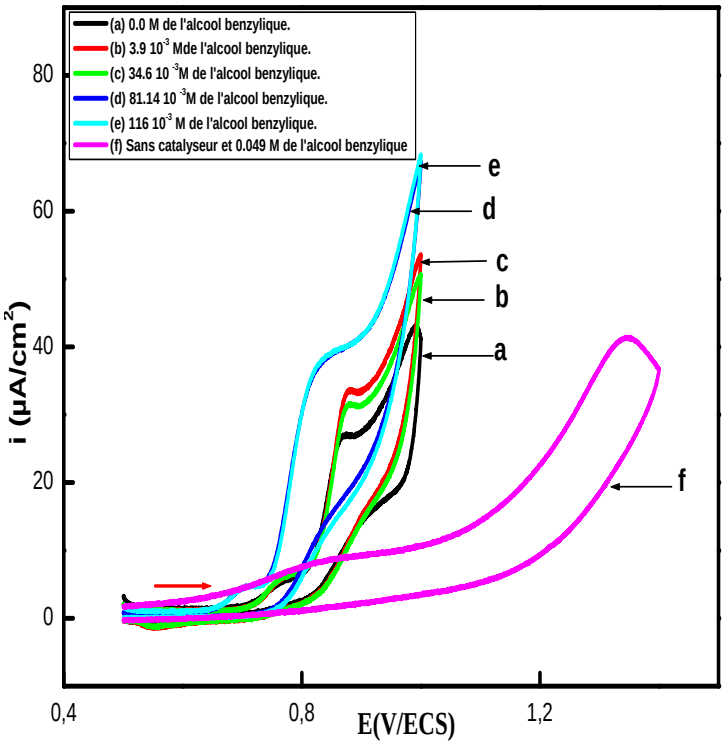


Figure V.5: Voltamogrammes cycliques du complexe de nickel(II) (10^{-3}M) enregistrés dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de l'alcool benzylique v =25 mV/s

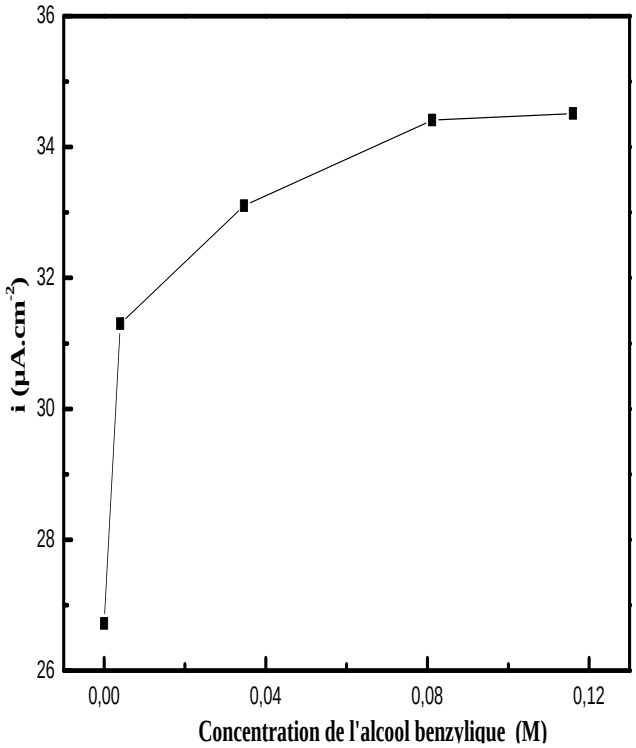


Figure V.6 : Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de nickel(II) en fonction de la concentration de l'alcool benzylique.

V.1.2.2. Application du complexe de cuivre

Les voltamogrammes enregistrés entre 0,0 et 1,4V/ECS sur carbone vitreux en milieu DMF contenant 10^{-3}M du complexe de cuivre (II) sont illustrés par la figure V.7. On observe un pic au potentiel 1334mV/ECS relatif à l'oxydation de l'alcool benzylique sans l'ajout du catalyseur. En presence du complexe de cuivre un pic irréversible est observé à 825 mV/ECS dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'alcool benzylique ajouté (Figure V.8). Il est bien noté que dans ce cas, le complexe de cuivre Cu(II) présente aussi un effet catalytique vis-à-vis de l'oxydation l'alcool benzylique.

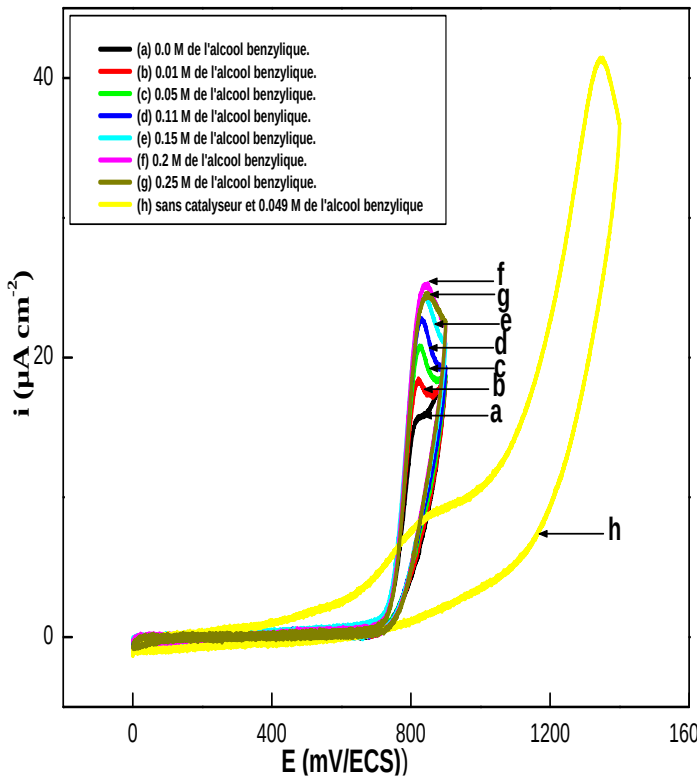


Figure V.7 : Voltamogrammes cycliques du complexe de cuivre(II) (10^{-3} M) enregistrés dans DMF en présence de 0.1M Bu_4NPF_6, et à différentes concentrations de l'alcool benzylique v =25 mV/s.

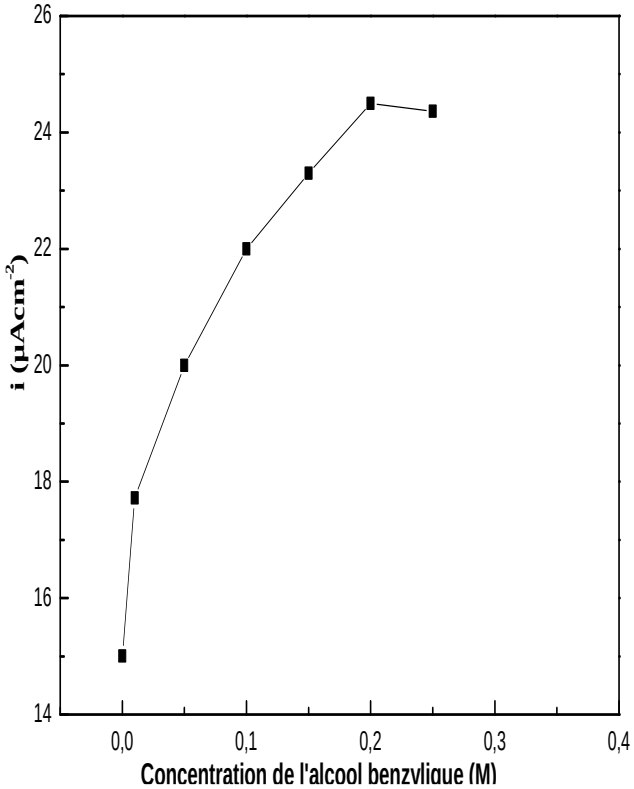


Figure V.8: Variation du courant de pic d'oxydation du complexe de cuivre(II) en fonction de la concentration du alcool benzylique.

Ces deux complexes ont montré une activité électrocatalytique intéressante vis-à-vis de l'alcool aliphatique choisi (méthanol) et l'alcool aromatique (l'alcool benzylique). L'augmentation significative du courant du pic (i_{pa}), exprime une augmentation de l'activité électrocatalytique. Il ressort que pour le même alcool, l'activité catalytique diffère si on utilise le complexe du nickel ou celui du cuivre. L'activité électrocatalytique du complexe du nickel est semblable à celle du complexe du cuivre vis-à-vis de l'oxydation du méthanol alors qu'elle est différente vis-à-vis de l'alcool benzylique. D'un autre coté, les résultats obtenus confirment que pour les deux alcools le complexe du nickel présente une meilleure activité électrocatalytique que le complexe du cuivre. Ceci est probablement du à une interaction efficace entre la molécule d'alcool et les sites catalytiques disponibles du complexe.

Cette étude a révélé des résultats très intéressants qui ouvrent des perspectives pour l'application de ce type de complexes dans les processus pharmaceutiques et agrochimiques **[12].**

V.2. Application en Corrosion

Cette partie est consacrée à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé pH = 13.5 symbolisée par SM en absence et en présence des ions agressifs chlorures. Le pouvoir inhibiteur du bis-[5- méthoxysalicylidene]- 2.3 -diimino pyridine) **(H_2L)** et de son complexe de fer (**$FeL(H_2O)$**) est examiné. L'étude est réalisée en utilisant différentes techniques électrochimiques telles que la polarisation potentiodynamique et l'impedancemétrie. Les paramètres électrochimiques E_{corr}, i_{corr}, R_p, τ_{inhib} et les pentes des droites de Tafel (βa et βc) sont déterminés à partir des courbes de polarisation intensité-potentiel. La vitesse de corrosion et le taux d'inhibition sont également déterminés à partir des diagrammes d'impédance. L'analyse et le fitting des diagrammes de Nyquist ont permis de proposer le circuit équivalent représentant l'interface acier/solution simulant le béton. Ensuite et pour identifier le mécanisme d'action de ces inhibiteurs, nous avons effectué une étude en fonction de la température par les deux techniques électrochimiques. Les paramètres thermodynamiques du processus d'inhibition (ΔG_{ads}, ΔH_a et ΔS_a) ont été déterminés en exploitant les isothermes d'adsorption connus.

V.2.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé pH = 13.5

Les résultats expérimentaux présentés sont relatifs à l'étude de la corrosion de l'acier de construction F10 en présence et en absence d'inhibiteur et du mécanisme d'inhibition en fonction de la concentration, du temps d'immersion et de la température.

Nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence des deux composés : le ligand base de Schiff, bis-[5- méthoxysalicylidene]- 2.3 -diimino pyridine (H_2L) et son complexe de fer ($FeL(H_2O)$). L'étude est faite en absence et en présence de 0.8 M en ions chlorures dans une gamme de température variant de 20°C à 50°C.

V.2.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier F10 en absence et en présence de 0,8M en NaCl

La figure V.9 représente les courbes de Tafel obtenues à partir des tracés des courbes de polarisation I=f (E) en absence et en présence de 0.8M de NaCl. Le tableau V.1 représente les différents paramètres électrochimiques de l'acier de construction F10 plongé dans une

solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence et en absence des ions chlorures. L'effet des ions chlorures sur la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé est illustrée. En effet, on constate que l'ajout des ions agressifs cause une importante augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier et un déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs plus négatives (Tableau V.1). Ceci est conforme avec une accélération du phénomène d'altération de l'acier étudié par les ions agressifs. La résistance de polarisation est nettement plus faible et le taux de corrosion est plus élevé en milieu chloruré (Tableau V.1). Ce résultat est bien concordant avec la littérature. Il est connu que l'acier est passivé par une couche d'hydroxyde en milieu basique. D'où la valeur de 300mV de son potentiel de corrosion. En présence de chlorure cette couche est détériorée et l'acier devient sujet d'une piqûration.

La figure V.10 représente les courbes de voltammétrie cyclique tracées en balayage anodique pour l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé (SM). Le potentiel de piqûration (E_{piq} = 0.765V/(Hg/HgO)) est plus faible et le domaine de passivité est plus réduit au fur et à mesure que la concentration des chlorures augmente. Un comportement passif-transpassive peut être clairement observé. La courbe relative à la corrosion de l'acier en absence des ions chlorures montre une large zone de passivation. Alors que, cette zone devient plus étroite en leur présence, indiquant que la résistance à la corrosion par piqûres de l'échantillon est réduite. Donc après la passivité, la corrosion par piqûre se produit dans ce cas. Le potentiel à partir duquel la densité de courant augmente fortement (début de l'hystérésis) est le potentiel de piqûration (E_{piq}), le potentiel auquel cette boucle se termine au cours du balayage inverse est le potentiel de repassivation des piqûres E_{rp}. Pour E_{rp} = E_{piq}, il y a une petite tendance à l'apparition des piqûres. Dans notre cas, puisque le potentiel de repassivation (E_{rp}) est plus négatif que le potentiel de piqûration E_{piq} en présence des chlorures (Tableau V.2), une attaque sévère de cet acier par les ions chlorures s'est produite.

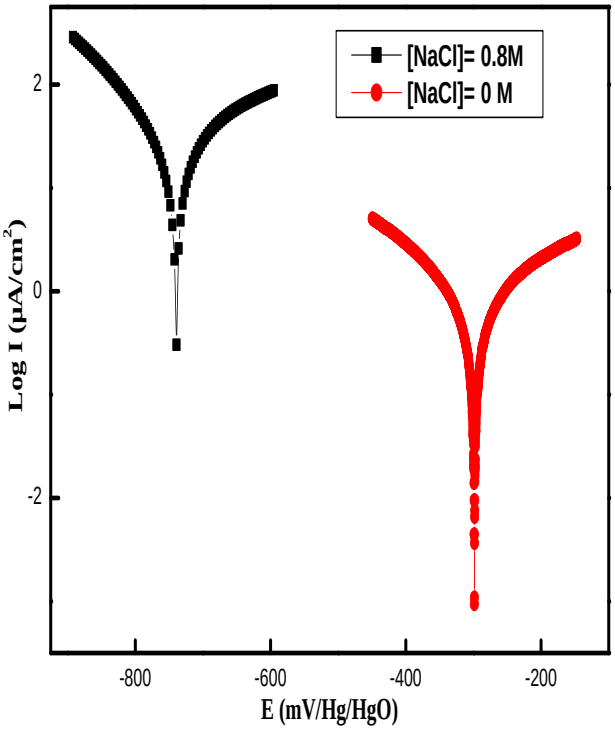


Figure V.9: Courbes de Tafel d'un acier F10 en absence et en présence d'ions chlorures.

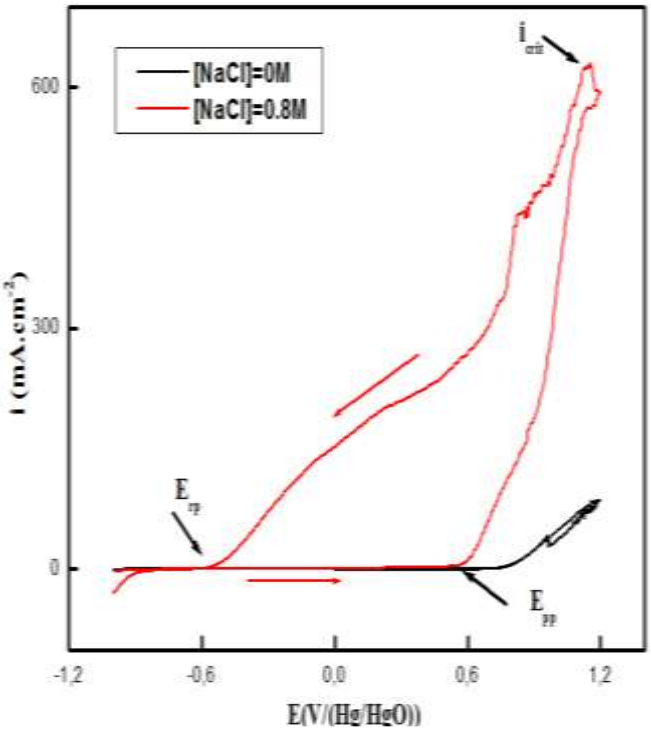


Figure V.10: Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de NaCl 0.8M.

Tableau V.1: Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton (SM) en absence et en présence des ions chlorures

	Paramètres électrochimiques					
Solutions	**$E_{i=0}$ (mV/ (Hg/HgO))**	**Rp (KΩcm²)**	**βa**	**βc**	**τ_{cor} (µm/an)**	**i_{cor} (µA/cm²)**
SM	-300	22.73	161.30	135.30	12.28	01.05
SM+0.8M(NaCl)	-739	01.29	312.70	-157.70	360.1	35.80

Tableau V.2: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier en absence et en présence de NaCl 0.8M.

Solutions	**i_{crit} (mA/cm²)**	**E_{piq} (mV/(Hg/HgO))**	**E_{rp} (mV/(Hg/HgO))**	**E_{piq}-E_{rp} (mV/(Hg/HgO))**
SM	87.75	709.00	702.00	67.00
SM+0.8M(NaCl)	571	593	-618.30	1211.3

Pour confirmer ou infirmer les résultats de la voltametrie linéaire l'étude est faite par spectroscopie d'impédance. Les diagrammes de Nyquist tracés pour l'acier de construction

F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé à pH = 13.5 en absence et en présence des ions chlorures sont représentés sur la figure V.11. Les courbes ont été tracées sur une gamme de fréquences comprise entre 10^{+5} Hz et 5.10^{-2} Hz, au potentiel d'équilibre, E_{ab}, avec une perturbation de 10 mV.

Les courbes obtenues sont composées d'un demi-cercle imparfait dont le diamètre diminue avec une augmentation de la concentration des ions chlorures. Ce fait traduit une diminution de la résistance de transfert de charge R_t donc une augmentation de la conductivité de la surface de l'électrode.

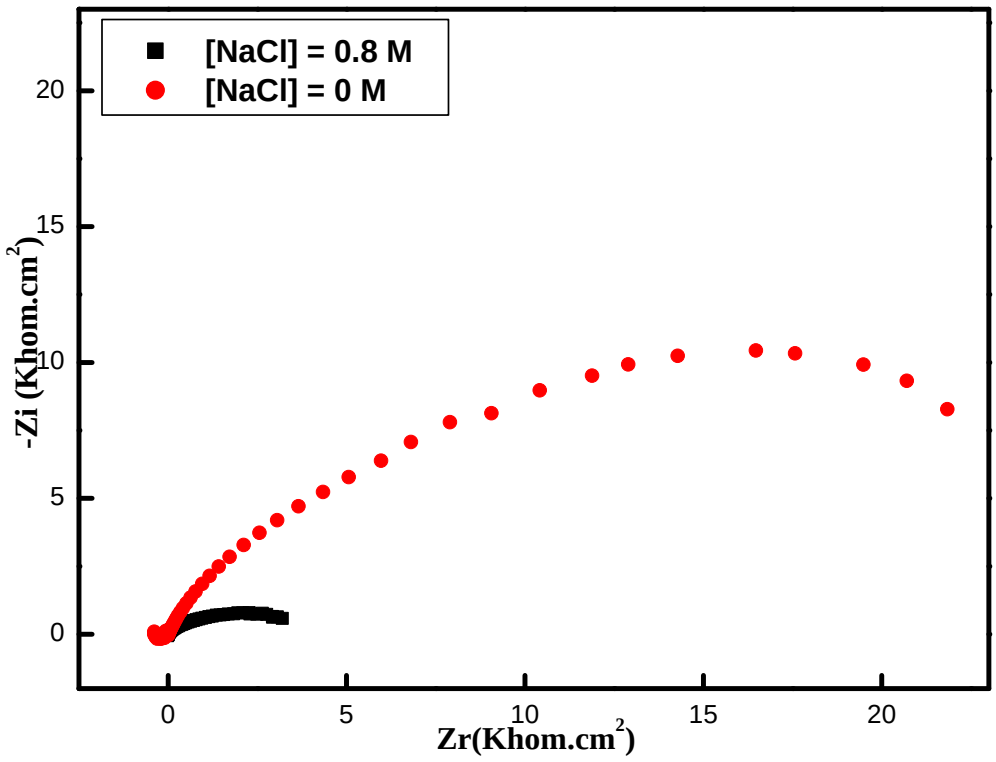


Figure V.11: Diagrammes de Nyquist d'un acier F10 en absence et en présence des ions chlorures.

L'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier de construction F10 avec l'ajout d'ions chlorures dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton armé est notée.

La première étape de la corrosion est la destruction de la couche passive. Les ions chlorures activent la surface de l'acier, il y a début de dissolution du fer et donc formation de l'anode. Les ions ferreux Fe^{2+}, passent en solution à l'anode (perte de section à l'anode) alors que des électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyles. Les hydroxyles et les ions ferreux se déplaçant dans l'électrolyte, se combinent pour former de

l'hydroxyde ferrique, qui se transforme par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier. Selon les réactions (1) et (2) le processus conduit à une diminution du pH et un recyclage des ions chlorures **[13].**

$$Fe^{2+} + 2Cl^- + 4\,H_2O \longrightarrow FeCl_2\,.\,4H_2O \qquad (1)$$

$$FeCl_2\,.\,4H_2O \longrightarrow Fe\,(OH)_2 + 2Cl^- + 2H^+ + 2H_2O \qquad (2)$$

Lorsque la concentration en ions chlorures est inférieure à celle des ions hydroxyles, il y a formation d'hydroxyde ferreux stable par contre, lorsqu'elle est supérieure, l'hydroxyde formé est instable, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte, (2 $Fe(OH)_2$, FeOHCl, $Fe(OH)_2Cl$), qui se transforme en lépidocrocite (oxyde ferrique hydraté (Fe_2O_3, H_2O) contenant du chlore selon **[14].**

$$Fe^{2+} + m\,H_2O + nCl^- \longrightarrow [Fe\,(OH)_mCl_n]^{2-n-m} + mH^+ \qquad (3)$$

$$2[Fe(OH)_2\,,\,FeOHCl] \longrightarrow [\,Fe(OH)_2,\,FeOHCl,\,Fe(OH)_2Cl] + Fe(OH)_2 + FeOH^+ \qquad (4)$$

V. 2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice du bis - [5-methoxy Salicylidéne]-2,3-diimino-pyridine H_2L et de son complexe de fer FeL (H_2O) en présence de chlorures

V. 2.3. a. Polarisation potentiodynamique

1. Influence de la concentration

La figure V.12 montre les courbes de Tafel correspondant à l'influence des différentes concentrations des deux inhibiteurs : bis - [5-methoxy Salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine et son complexe de fer sur la tenue à la corrosion de l'acier de construction en milieu chloruré. L'ensemble des paramètres i_{corr}(µA/cm^2), E_{corr}(mV/(Hg/HgO)), τ_{cor} (µm/an), R_p(kΩcm^2) et τ_{inhib} est donné dans le tableau V. 3. Selon les résultats obtenus, on constate que l'addition des deux composés se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation. Les deux branches du courant anodique et cathodique sont affectées. On remarque aussi un déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives.

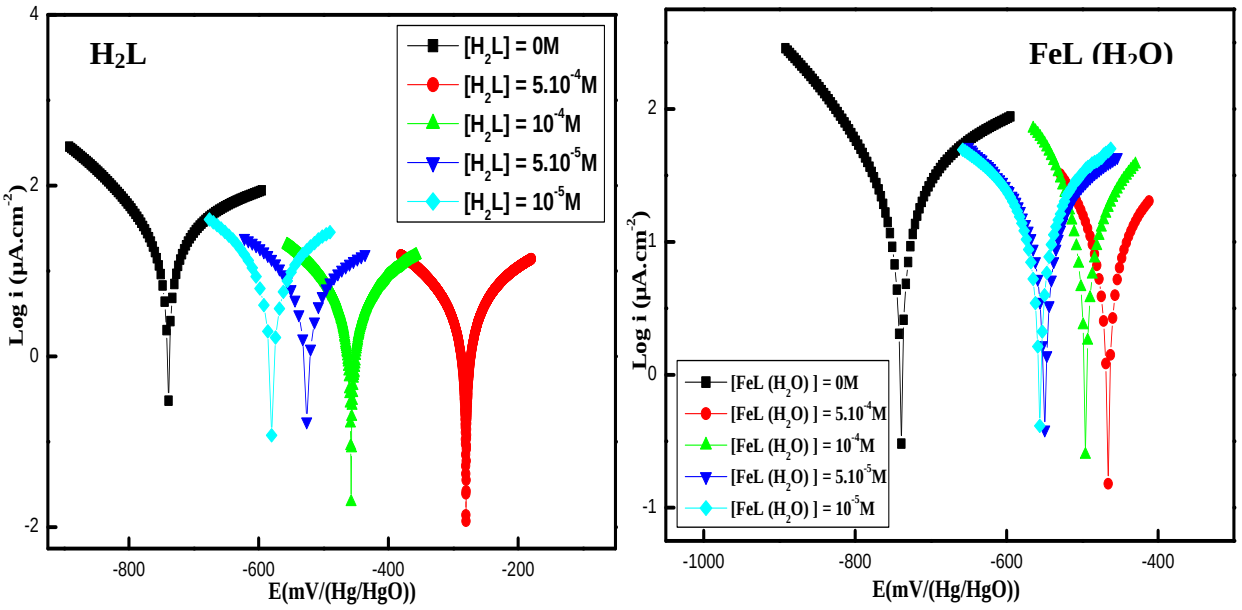


Figure V.12: Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations de bis - [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine (H_2L) et de complexe de fer (FeL (H_2O)) en présence de 0.8M en NaCl.

Tableau V.3 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton à différentes concentrations de ligand (H_2L) et son complexe FeL(H_2O), en présence des ions chlorures

Inhibiteur	C (M)	i_{corr} (µA/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p (kΩcm^2)	β_a (mV/Dec^{-1})	β_c (mV/Dec^{-1})	τ_{corr} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
H_2L	**0**	35.80	-739.40	01.29	312.7	157.70	360.1	-
	10^{-5}	09.28	-579.6	02.86	178.50	-148.50	108.50	**74.08**
	5.10^{-5}	05.53	-525.10	04.76	191.60	-138.10	64.57	**84.55**
	10^{-4}	04.52	-457.60	07.09	181.10	-147.10	52.87	**87.37**
	5.10^{-4}	04.36	-280.40	07.51	199.00	-172.10	51.08	**87.82**
FeL(H_2O)	**10^{-5}**	16.76	-556.50	01.69	266.50	-210.6	196.00	**53.18**
	5.10^{-5}	15.13	-556.30	01.81	186.80	-173.6	177.00	**57.53**
	10^{-4}	10.47	-495.40	01.43	112.30	-73.40	122.40	**70.75**
	5.10^{-4}	07.51	-466.30	02.32	103.5	-96.80	87.95	**79.02**

Ces résultats intéressants confirment l'action inhibitrice des deux composés étudiés.

Le taux d'inhibition pour les deux composés augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur ajouté. Le ligand et son complexe de fer présente une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu chloruré simulant l'eau

interstitielle du béton. Il est noté qu'en présence de ligand H_2L le taux d'inhibition est de l'ordre de 87.82 % à une concentration optimale de 5.10^{-4}M et en présence du complexe de fer il est égal à 79.02 % pour la même concentration.

Les cyclovoltamogrammes de l'acier de construction F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8M de NaCl et à une concentration optimale de 5.10^{-4}M pour les deux inhibiteurs; le ligand H_2L et son complexe de fer $FeL(H_2O)$, sont tracées dans le domaine de potentiel de -1000 à 1200 mV/(Hg/HgO) (Figure V.13). Ces dernières montrent qu'au balayage aller le potentiel de piqûration est déplacé vers des valeurs plus anodiques avec l'ajout de l'inhibiteur d'où l'augmentation du palier de passivité. Au balayage retour la densité de courant de piqûration diminue de (571 mA/cm^2 (en absence de l'inhibiteur) jusqu'à 263.87 mA/cm^2 en présence de $FeL(H_2O)$, et jusqu'à 44.99 mA/cm^2 dans le cas du ligand).

Aussi en présence de l'inhibiteur (H_2L et $FeL(H_2O)$), le potentiel de repassivation (E_{rp}) est moins négatif que le potentiel de piqûration (E_{piq}), donc la tendance pour une corrosion par piqûres est plus faible. Les paramètres cinétiques tels que les densités de courant critique i_{crit}, les potentiels de piqûration (E_{piq}) et de repassivation (E_{rp}) obtenus à partir de la figure ci-dessous, sont rassemblés dans le tableau V.4.

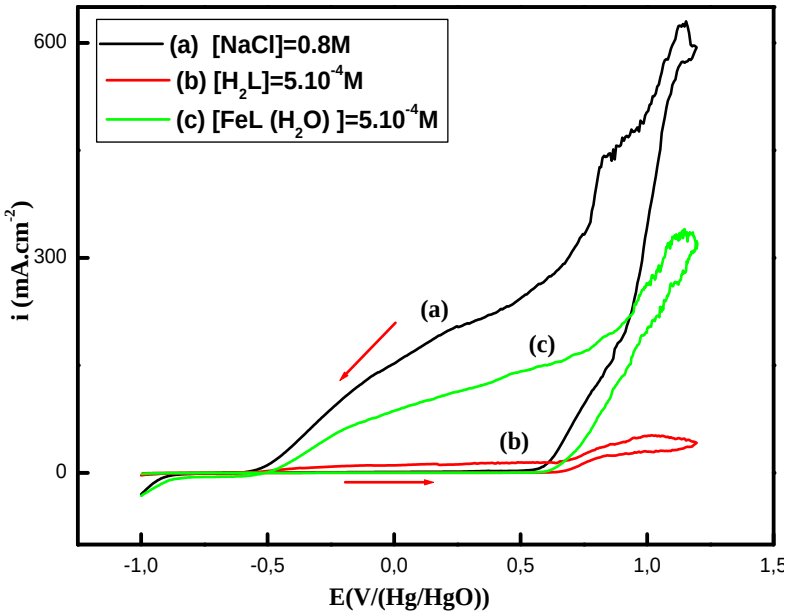


Figure V.13: Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de 5.10^{-4}M des deux inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$ en présence de 0.8M de NaCl.

Tableau V.4: Paramètres cinétiques de corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M, avec et sans inhibiteurs.

Inhibiteur	i_{crit} (mA/cm^2)	E_{piq} (mV/(Hg/HgO))	E_{rp} (mV/(Hg/HgO))	E_{piq}-E_{rp} (mV/(Hg/HgO))
Sans inhibiteu	571	593	-618.30	1211.3
H_2L	44.99	659.70	-550.00	1209.7
$FeL(H_2O)$	263.87	601.3	-511.50	1112.8

De l'ensemble de ces résultats potentiodynamiques nous concluons dans un premier temps que le ligand est plus efficace que son complexe de fer.

2. Effet de la température

En général, la température a un effet important sur la cinétique des phénomènes de corrosion. La vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. Cette augmentation de température induit, des changements sur l'action des inhibiteurs. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées.

La figure V.14 représente les courbes de polarisation de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton contenant 0.8 M en ions chlorures, en absence et en présence d'une concentration de 5.10^{-4} de H_2L et de complexe $FeL(H_2O)$ tracées dans une gamme de température de 20°C à 50°C. D'une manière générale on observe que les valeurs de l'intensité du courant augmentent avec l'accroissement de la température ainsi qu'un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton contenant 0.8M en ions chlorures, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand H_2L et de son complexe $FeL(H_2O)$, dans une gamme de température du 20°C à 50°C sont regroupées dans les deux tableaux (V.5 et V.6).

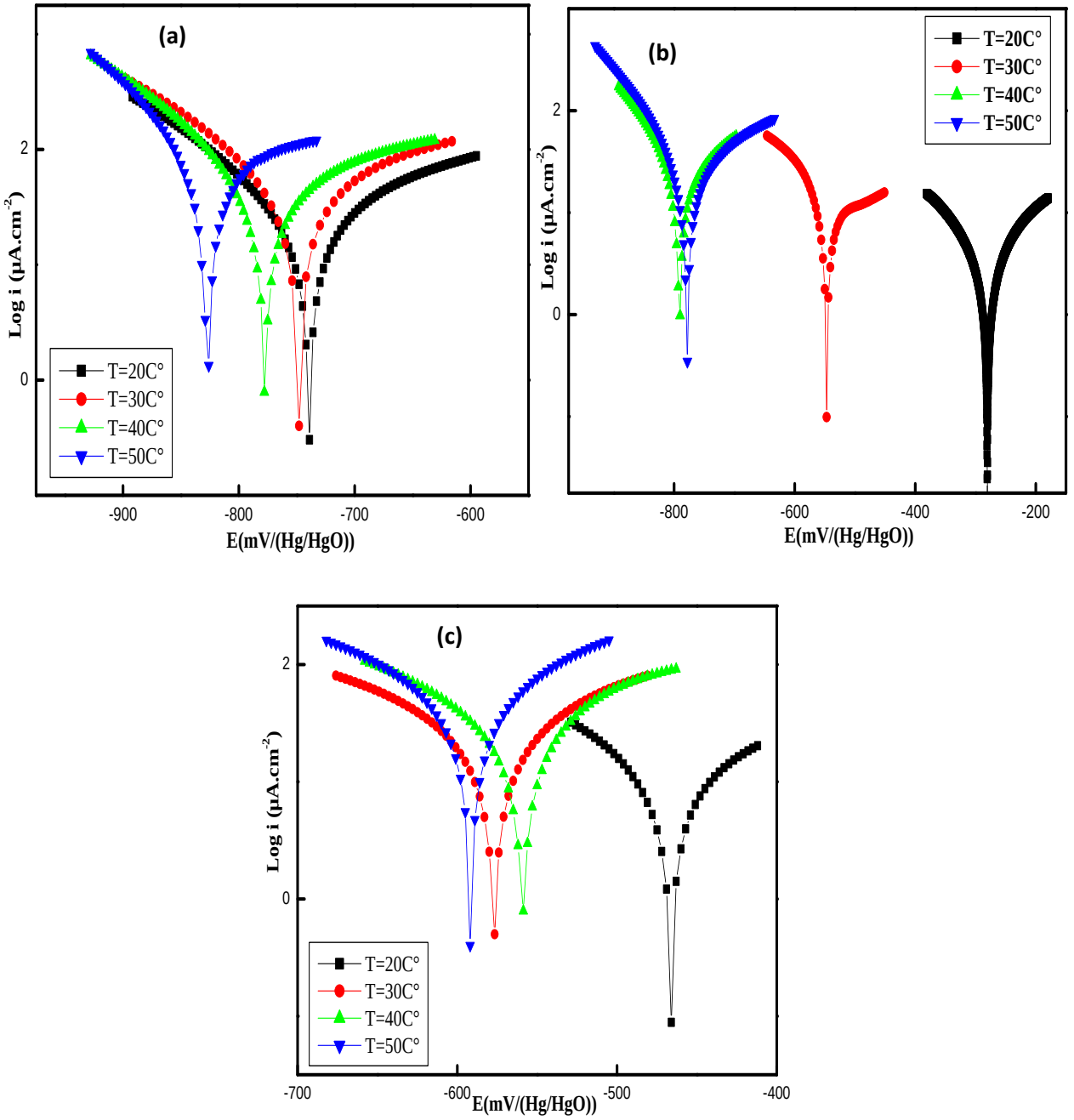


Figure V.14: Courbes de Tafel obtenues à différentes températures et à t_{imm}= 30 min en présence de 0.8M en NaCl (a) sans inhibiteur, (b) présence du ligand et (c) présence du complexe $FeL(H_2O)$ à une concentration de 5.10^{-4}M

Tableau V.5 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl avec différentes concentrations de ligand H_2L à différentes températures.

T (°C)	C (M)	i_{corr} (µA/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p (kΩcm^2)	βa	βc	τ_{cor} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
20	**0**	35.80	-739.40	01.29	312.70	-157.70	360.1	-
	10^{-5}	09.28	-579.6	02.86	178.50	-148.50	108.50	**74.08**
	5.10^{-5}	05.53	-525.10	04.76	191.60	-138.10	64.57	**84.55**
	10^{-4}	04.52	-457.60	07.09	181.10	-147.10	52.87	**87.37**
	5.10^{-4}	04.36	-280.40	07.51	199.00	-172.10	51.08	**87.82**
30	**0**	49.40	-748.10	0.812	336.40	-161.40	577.80	-
	10^{-5}	27.88	-606.50	01.86	301.1	-341.70	326.10	**43.56**
	5.10^{-5}	24.74	-615.20	01.61	227.60	-251.10	289.40	**49.91**
	10^{-4}	17.85	-613.9	01.66	165.20	-218.30	208.80	**63.86**
	5.10^{-4}	07.85	-547.20	02.82	387.77	-81.00	91.87	**84.11**
40	**0**	57.54	-777.30	0.731	423.60	-142.20	672.90	-
	10^{-5}	35.70	-614.00	01.20	235.10	-300.90	417.60	**37.95**
	5.10^{-5}	30.27	-620.20	01.34	220.90	-278.4	354.0	**47.40**
	10^{-4}	27.31	-622.50	01.49	240.1	-303.00	319.40	**52.53**
	5.10^{-4}	26.22	-790.05	01.19	218.04	-122.90	306.70	**54.55**
50	**0**	63.60	-826.10	0.424	235.00	-96.00	743.90	-
	10^{-5}	44.05	-617.7	01.15	337.20	-286.3	515.20	**30.73**
	5.10^{-5}	39.87	-611.30	0.934	208.00	-276.20	466.30	**37.31**
	10^{-4}	38.83	-600.70	01.11	258.10	-322.5	454.20	**38.94**
	5.10^{-4}	35.50	-779.60	01.22	319.20	-140.70	415.90	**44.02**

Tableau V.6 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl avec différentes concentrations du complexe $FeL(H_2O)$ à différentes températures.

T (°C)	C (M)	i_{corr} (µA/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p (kΩcm^2)	βa	βc	τ_{cor} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
20	**0**	35.80	-739.40	01.29	312.70	-157.70	360.1	-
	10^{-5}	16.76	-556.50	01.69	266.50	-210.6	196.00	**53.18**
	5.10^{-5}	15.13	-556.30	01.81	186.80	-173.6	177.00	**57.53**
	10^{-4}	10.47	-495.40	01.43	112.30	-73.40	122.40	**70.75**
	5.10^{-4}	07.51	-466.30	02.32	103.50	-96.80	87.95	**79.02**
30	**0**	49.40	-748.10	0.812	336.40	-161.40	577.80	-
	10^{-5}	33.47	-842.73	0.842	187.40	-176.4	391.50	**32.24**
	5.10^{-5}	25.42	-656.0 0	01.09	169.90	-175.6	297.2	**48.54**
	10^{-4}	22.92	-528.60	01.11	193.60	-131.1	268.0	**53.60**
	5.10^{-4}	19.06	-577.00	01.19	138.20	-151.20	222.20	**61.50**
40	**0**	57.54	-777.30	0.731	423.60	-142.20	672.90	-
	10^{-5}	37.28	-726.8	0.815	209.80	-131.0	436.1	**35.21**
	5.10^{-5}	36.80	-647.8	01.10	245.00	-243.90	430.30	**36.04**
	10^{-4}	31.24	-609.1	0.843	170.40	-166.2	365.4	**45.70**
	5.10^{-4}	29.23	-559.20	0.962	177.20	-174.50	341.80	**49.20**
50	**0**	63.60	-826.10	0.424	235.00	-96.00	743.90	-
	10^{-5}	52.83	-564.6	0.682	246.40	-254.2	617.9	**17.00**
	5.10^{-5}	50.51	-600.80	0.853	132.80	-147.60	587.20	**20.60**
	10^{-4}	38.68	-578.20	0.897	250.50	-238.20	452.40	**39.20**
	5.10^{-4}	33.91	-591.80	0.560	110.00	-126.70	396.60	**46.44**

L'analyse des résultats obtenus montre que:

La vitesse de corrosion étant nettement plus faible en présence des inhibiteurs, augmente avec l'accroissement de la température soit en absence ou en présence de l'inhibiteur dans le milieu interstitiel du béton armé. En revanche cette augmentation en présence d'inhibiteurs est largement plus faible que celle observée en leur absence.

La résistance de polarisation diminue et le taux de corrosion augmente avec l'élévation de la température.

Les valeurs du potentiel de corrosion de l'acier F10 se déplacent vers des valeurs moins nobles avec l'accroissement de la température aussi bien pour le ligand que pour son complexe $FeL(H_2O)$.

L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température provoque la désorption de l'inhibiteur de la surface de l'acier. Ceci peut être expliqué par une physisorption de cet inhibiteur sur la surface métallique.

En 1965, **O. Radovici [15]** distingue:

- Les inhibiteurs pour lesquels l'énergie d'activation (E^i_a) > (E_a) sont adsorbé sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E^i_a < E_a$ présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent alors à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces **[16].**
- les inhibiteurs pour lesquels $E^i_a = E_a$ ne présentent pas une évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

La Figure V. 15 illustre la variation de ln i_{corr} en fonction de l'inverse de la température (1/ T), en absence ou en présence des inhibiteurs suivant l'équation d'Arrhenius:

$$i_{corr} = k \exp\frac{-Ea}{RT} \qquad (5)$$

où E_a est l'énergie d'activation, k une constante, R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et i_{corr} la vitesse de corrosion.

Les énergies d'activation (E_a) sont calculées à partir de la relation d'Arrhenius. Ces valeurs sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le tableau V. 7. Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de 1. Nous constatons d'après ces résultats que l'énergie d'activation E_a augmente si on ajoute la concentration en inhibiteurs (H_2L ou $FeL(H_2O)$) de 10^{-5}M à 5.10^{-4}M. Donc l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur E^i_a est supérieure à celle obtenue en son absence. Les composés s'adsorbent sur le substrat par des

liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles)**[16].** Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

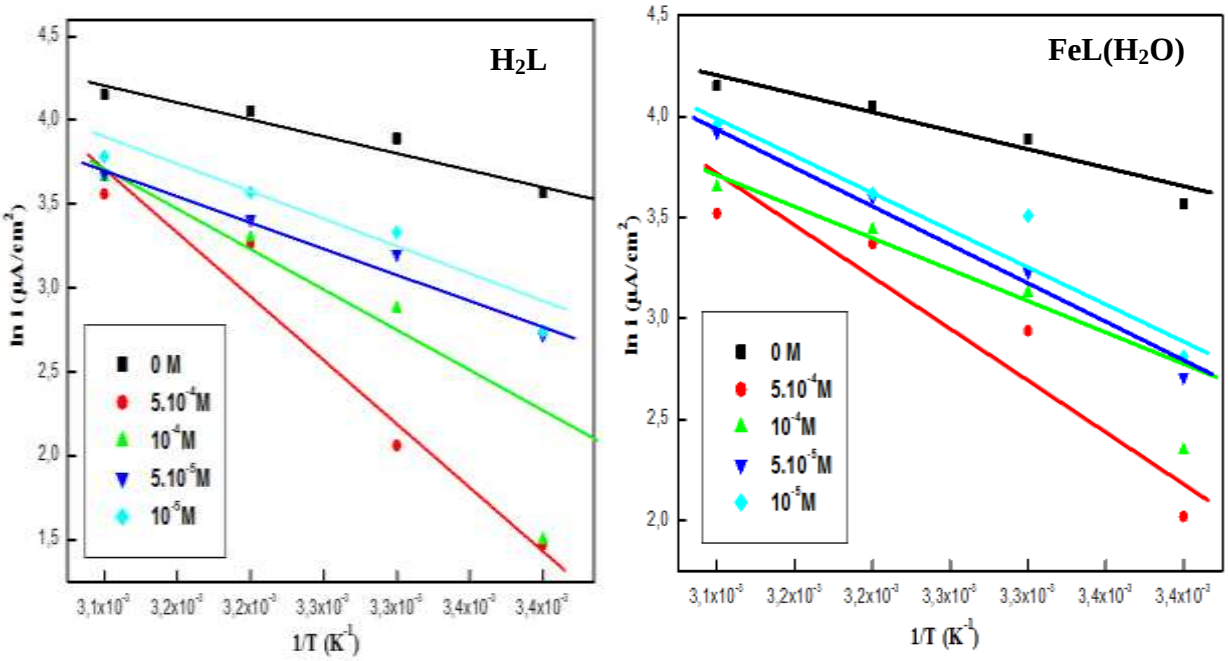


Figure V.15 : Droites d'Arrhenius de l'acier F10 en absence et en présence des différentes concentrations du ligand et de son complexe $FeL(H_2O)$.

Une formule alternative de l'équation d'Arhenius (8) permet de déterminer les autres paramètres thermodynamiques; l'enthalpie d'adsorption ΔH_a et l'entropie d'adsorption ΔS_a d'activation **[17-19]** selon l'équation suivante:

$$i_{corr} = \frac{RT}{N\,h} \exp\frac{\Delta Sa}{R} \exp\frac{-\Delta Ha}{RT} \qquad (6)$$

où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a est l'enthalpie d'activation et ΔS_a est l'entropie d'activation.

La variation de Ln (i_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence des deux inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$ (Figure V.16) est une droite de pente égale à (ΔH_a/RT) et une ordonnée à l'origine égale à (Ln R/Nh + ΔS_a/R) **[20].** Nous pouvons donc 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 V.7.

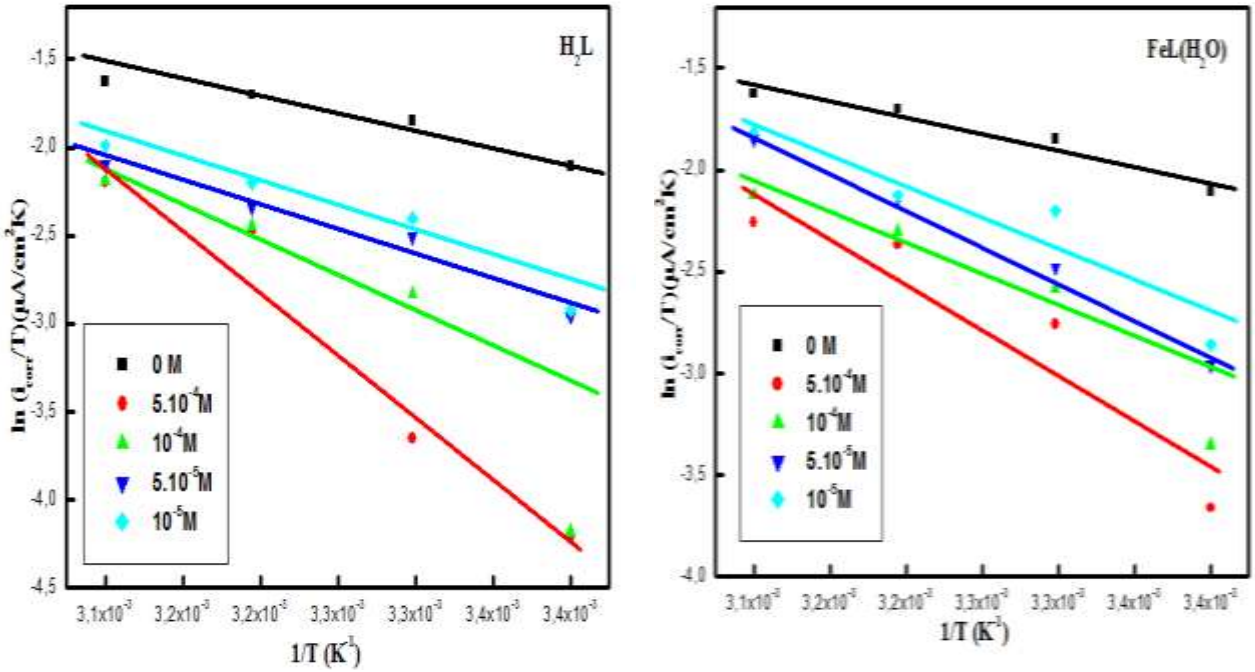


Figure V.16: Variation de Ln (i_{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence des deux inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$.

Tableau V.7: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'acier F10 dans le milieu interstitiel de béton armé en présence de 0.8M NaCl, avec différentes concentrations des inhibiteurs (H_2L et $FeL(H_2O)$).

	C (M)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (KJ/molK)
Sans inhibiteur	**0**	16.00	13.23	-169.60
H_2L	**10^{-5}**	27.92	24.82	-136.57
	5.10^{-5}	25.71	22.80	-143.96
	10^{-4}	57.34	52.92	-49.77
	5.10^{-4}	62.08	59.83	-29.16
$FeL(H_2O)$	**10^{-5}**	30.00	26.73	-129.33
	5.10^{-5}	33.35	30.43	-118.17
	10^{-4}	35.00	32.96	-111.87
	5.10^{-4}	41.00	38.22	-96.25

Les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a sont positives en absence et en

présence d'inhibiteurs, indiquant un processus d'adsorption endothermique. Nous remarquons aussi que les valeurs de l'énergie d'activation E^i_a et celle de l'enthalpie ΔH_a varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption ΔS_a en absence et en présence d'inhibiteurs sont négatives, montrant ainsi que les molécules en solution peuvent se déplacer librement et s'adsorbent facilement **[20].**

3. Détermination de l'isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion sur la surface du métal est décrit par deux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, la nature de la structure chimique du produit organique et du type de l'électrolyte. Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas des composés aromatiques, la densité électronique est affectée par l'introduction du substituant, ceci augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion. Le taux de recouvrement (θ) de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé est évalué par les courbes de polarisation, en utilisant l'équation suivante:

$$\theta = (i_{corr} - i_{corr(inh)}) / i_{corr} \qquad (7)$$

i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ sont les densités de courant de l'acier de construction F10 dans le milieu interstitiel du béton armé, en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration de l'inhibiteur par l'équation de Langmuir **[21,22]**:

$$\theta = (b\, C_{inh}) / (1 + b\, C_{inh}) \qquad \text{(Isotherme d'adsorption de Langmuir)} \qquad (8)$$

Les courbes (Figure V.17) illustrent la variation du taux de recouvrement (θ) en fonction de la concentration pour les deux inhibiteurs à différentes températures. On constate que cette variation est linéaire aussi bien pour le ligand H_2L que pour son complexe de fer en présence des ions chlorures dans le milieu interstitiel du béton armé. Les coefficients de corrélation R^2 étant proches de 1 indiquent que l'adsorption sur la surface de l'acier F10 dans les deux cas obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

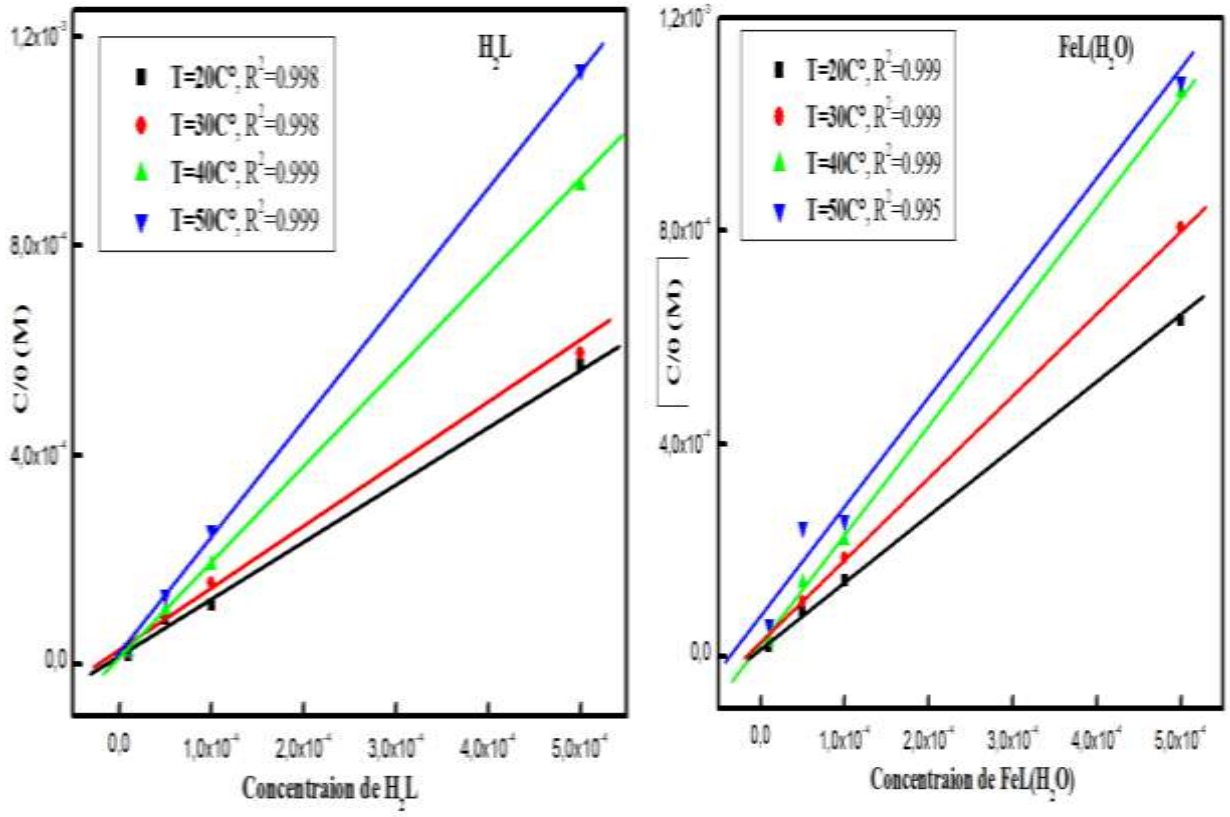


Figure V.17: Isotherme d'adsorption de Langumuir de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl à différentes températures, en présence de H_2L et de $FeL(H_2O)$.

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2, des constantes d'adsorption K_{ads} et des énergies libres d'adsorption ΔG_{ads} sont données dans le tableau V.8. Les valeurs de K_{ads} ont été calculées selon la littérature **[23,24].** On note que K_{ads} est de l'ordre de $10^5 M^{-1}$. A partir de la valeur de la constante d'adsorption (K_{ads}), l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) pour les deux inhibiteurs est déterminée en utilisant l'équation (9) **[23-25]**:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.55 K_{ads}) \qquad (9)$$

où: ΔG_{ads} l'énergie libre d'adsorption, la valeur 55.5 est la constante de l'eau en solution (mol/l) **[23]** et R est la constante des gaz parfaits.

Tableau V.8: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de H_2L et $FeL(H_2O)$.

Inhibiteur	Température	R^2	K_{ads} (10^5)	ΔG_{ads} (KJ/mol)
H_2L	**20**	0,998	0.9451	-37.95
	30	0.999	0.4506	-36.18
	40	0.999	0.828	-39.90
	50	0.999	0.4518	-37.21
$FeL(H_2O)$	**20**	0.999	6.120	-36.66
	30	0.999	0.450	-37.09
	40	0.999	0.580	-38.98
	50	0.995	0.128	-36.17

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que:

- Les valeurs négatives des énergies libres d'adsorption ΔG_{ads} et les valeurs élevées de K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique **[19]**.
- Les valeurs de ΔG_{ads} étant comprises dans l'intervalle -20 KJ/mol < $\Delta G°_{ads}$ < -40 KJ/mol, montrent un transfert électronique entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier F10 afin de former des liaisons de coordination. Le mécanisme d'action des deux inhibiteurs implique un processus d'adsorption mixte (physisorption et chimisorption) **[26,27]**.

4. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorures et en présence de H_2L et $FeL(H_2O)$

Afin de compléter les résultats obtenus auparavant, l'analyse du pouvoir inhibiteur du H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ en fonction du temps d'immersion a été effectuée en présence des ions chlorures. La figure V.18 illustre les courbes de Tafel correspondantes. En présence de 0,8M de NaCl et en absence d'inhibiteurs, on observe l'augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du temps d'immersion, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives. Ce qui confirme l'agressivité des ions chlorures en fonction du temps d'immersion. En présence d'une concentration égale 10^{-4}M en ligand ou en

complexe de fer, on constate une action inhibitrice des composés étudiés vis à vis de la corrosion de l'acier. Ces composés ont une action inhibitrice vis à vis de la corrosion de cet acier même après 24 jours d'immersion.

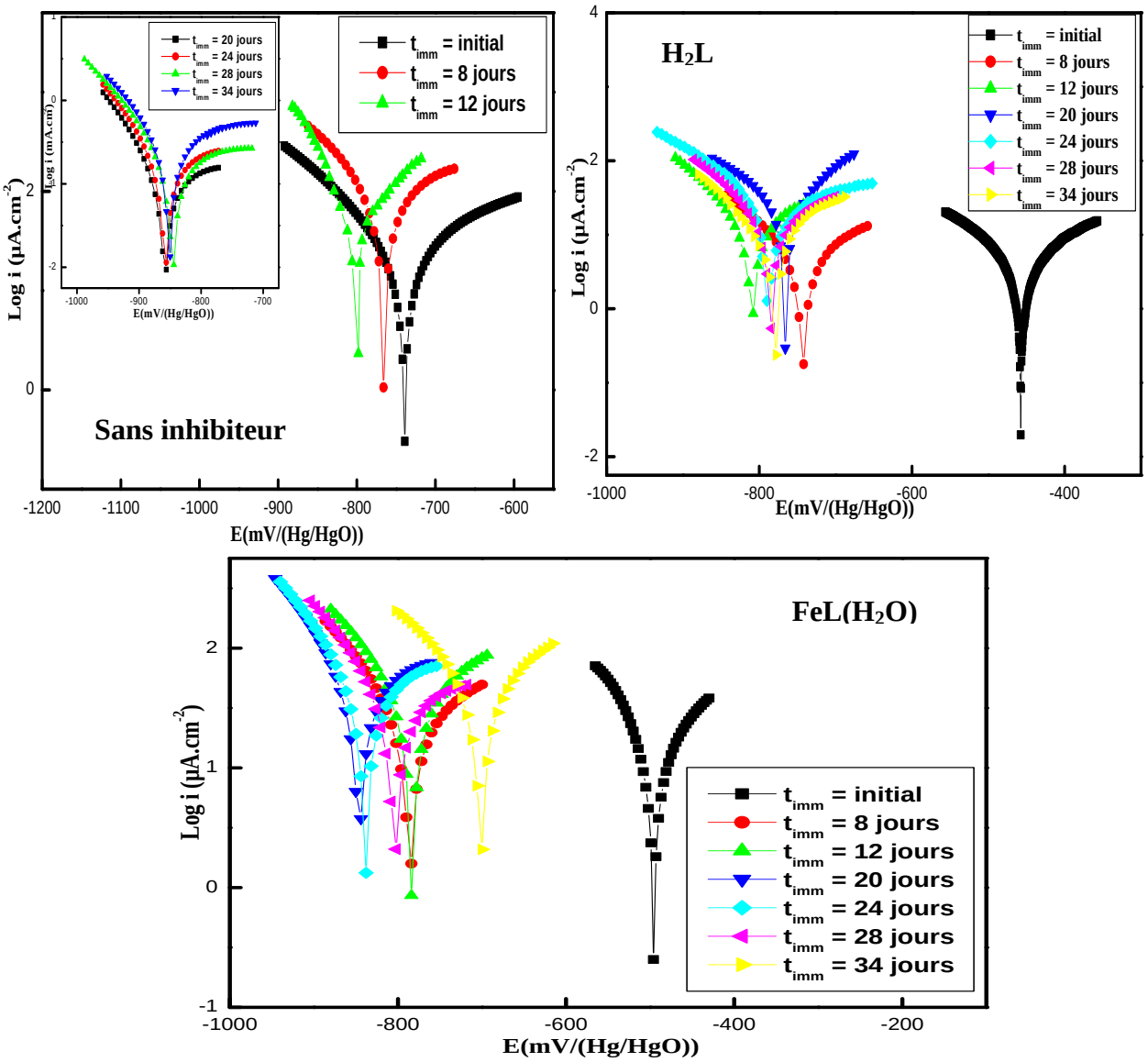


Figure V.18: Courbes de Tafel obtenues à différentes temps d'immersion, en présence de 0.8M en NaCl, sans inhibiteur, en présence d'une concentration de 10^{-4} M d'inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$.

Le tableau V. 9 et le tableau V.10 représentent les potentiels de corrosion E_{corr}, les densités de courants de corrosion i_{corr}, la résistance de polarisation R_p et les taux d'inhibitions en fonction de temps d'immersion, correspondant à l'acier F10 dans la solution basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de 0.8M en NaCl, sans inhibiteur et avec l'inhibiteurs (H_2L et $FeL(H_2O)$). Ces paramètres ont été estimés à partir de les intersections des droites de Tafel.

Tableau V.9 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl à différents temps d'immersion pour différentes concentrations du ligand (H_2L).

t_{imm} (jours)	C (M)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega cm^2$)	βa	βc	τ_{cor} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
Initial	**0**	**35.80**	**-739.40**	**01.29**	**312.7**	**157.70**	**360.1**	**-**
	10^{-5}	09.28	-579.6	02.86	178.50	-148.50	108.50	**74.08**
	5.10^{-5}	05.53	-525.10	04.76	191.60	-138.10	64.57	**84.55**
	10^{-4}	04.52	-457.60	07.09	181.10	-147.10	52.87	**87.37**
	5.10^{-4}	04.36	-280.40	07.51	199.00	-172.10	51.08	**87.82**
8	**0**	**84.62**	**-758.80**	**00.397**	**278.10**	**-129.8**	**989.70**	**-**
	10^{-5}	09.58	-646.8	03.09	174.20	-164.70	112.0	**88.68**
	5.10^{-5}	08.12	-705.50	03.13	171.50	-137.60	94.99	**90.40**
	10^{-4}	05.17	-742.3	5.27	206.2	-123.50	60.46	**93.89**
	5.10^{-4}	04.96	-711.6	4.50	154.3	-123.8	58.0	**94.14**
12	**0**	**91.26**	**-769.20**	**00.387**	**331.00**	**-138.60**	**1067**	
	10^{-5}	28.47	-826.80	01.81	915.0	-113.3	332.9	**68.80**
	5.10^{-5}	18.24	-777.2	1.80	284.0	-124.2	213.3	**80.01**
	10^{-4}	13.27	-808.9	02.10	234.2	-109.0	155.1	**85.45**
	5.10^{-4}	07.84	-770.6	3.63	231.5	-103.7	91.71	**91.40**
20	**0**	**105.30**	**-856.20**	**00.380**	**435.60**	**-98.30**	**1231**	
	10^{-5}	34.32	-817.1	1.13	416.3	-113.2	401.3	**67.40**
	5.10^{-5}	26.69	- 759.1	1.41	333.8	-146.0	312.12	**74.65**
	10^{-4}	25.83	-765.1	00.877	127.7	-151.8	302.1	**75.47**
	5.10^{-4}	25.10	-823.8	01.38	324.6	-105.3	293.5	**76.16**
24	**0**	**141.40**	**-852.5**	**00.248**	**318.7**	**-96.30**	**1654**	
	10^{-5}	43.83	-870.0	00.639	228.3	-88.80	512.6	**69.00**
	5.10^{-5}	36.34	-801.60	01.07	441.4	-134.70	425.0	**74.29**
	10^{-4}	21.49	-787.20	01.94	420.8	-149.8	251.30	**84.80**
	5.10^{-4}	35.57	-812.5	00.986	333.4	-123.9	416.0	**74.84**
28	**0**	**194.10**	**-842.10**	**00.236**	**773.90**	**-120.20**	**2269**	**--**
	10^{-5}	46.19	-868.20	00.749	308.6	-91.6	540.2	**76.20**
	5.10^{-5}	41.28	-794.80	00.781	272.5	-137.5	482.8	**78.77**
	10^{-4}	16.86	-783.80	01.96	289.20	-129.00	197.20	**91.31**
	5.10^{-4}	40.98	-814.80	00.804	287.50	-136.50	479.3494	**78.88**
34	**0**	**245.60**	**-849.50**	**00.126**	**273.70**	**-111.60**	**2872**	**-**
	10^{-5}	51.16	-826.8	00.671	322.8	-122.7	597.7	**79.16**
	5.10^{-5}	47.21	-784.9	00.547	156.8	-160.2	552.1	**80.77**
	10^{-4}	15.13	-777.10	1.95	242.3	-120.00	176.90	**94.07**
	5.10^{-4}	43.51	-812.9	00.710	252.80	-136.80	508.80	**82.19**

Tableau V.10 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier F10 plongé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8M NaCl à différents temps d'immersion pour différentes concentrations du complexe FeL (H_2O).

t_{imm} (jours)	C (M)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ecorr (mV)	Rp ($k\Omega cm^2$)	βa	βc	τ_{cor} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
Initial	**0**	**35.80**	**-739.40**	**01.29**	**312.7**	**157.70**	**360.1**	**-**
	10^{-5}	16.76	-556.50	01.69	266.50	-210.6	196.00	**53.18**
	5.10^{-5}	15.13	-556.30	01.81	186.80	-173.6	177.00	**57.53**
	10^{-4}	10.47	-495.40	01.43	112.30	-73.40	122.40	**70.75**
	5.10^{-4}	07.51	-466.30	02.32	103.5	-96.80	87.95	**79.02**
8	**0**	**84.62**	**-758.80**	**00.397**	**278.10**	**-129.8**	**989.70**	**-**
	10^{-5}	59.26	-886.40	00.382	167.10	-86.80	693.10	**30.00**
	5.10^{-5}	39.50	-814.20	00.596	177.80	-92.60	465.90	**53.33**
	10^{-4}	27.50	-774.10	01.35	332.70	-132.60	321.40	**67.50**
	5.10^{-4}	20.21	-741.80	01.51	226.50	-154.30	236.40	**76.12**
12	**0**	**91.26**	**-769.20**	**00.387**	**331.00**	**-138.60**	**1067**	
	10^{-5}	60.05	-824.00	00.590	353.2	-105.70	702.3	**34.20**
	5.10^{-5}	51.84	-854.50	00.548	235.90	-105.20	606.30	**43.20**
	10^{-4}	36.17	-783.00	00.798	229.40	-126.00	423.00	**60.36**
	5.10^{-4}	29.68	-783.60	00.890	196.68	-128.30	347.10	**67.48**
20	**0**	**105.30**	**-856.20**	**00.380**	**435.60**	**-98.30**	**1231**	
	10^{-5}	70.93	-801.7	595.37	445.3	-163.9	829.5	**32.64**
	5.10^{-5}	68.87	-795.20	00.431	232.00	-135.70	805.50	**34.60**
	10^{-4}	49.52	-772.30	00.594	221.70	-129.30	579.20	**52.97**
	5.10^{-4}	53.97	-765.60	00.468	182.20	-134.70	631.20	**48.74**
24	**0**	**141.40**	**-852.5**	**00.248**	**318.7**	**-96.30**	**1654**	
	10^{-5}	64.30	-807.80	00.507	275.60	-141.30	752.10	**54.52**
	5.10^{-5}	89.24	-814.10	00.332	233.40	-135.10	1043.00	**36.88**
	10^{-4}	43.13	-836.20	00.827	360.60	-112.60	504.50	**69.50**
	5.10^{-4}	63.06	-764.70	00.406	183.70	-136.80	737.50	**55.40**
28	**0**	**194.10**	**-842.10**	**00.236**	**773.90**	**-120.20**	**2269**	**--**
	10^{-5}	62.28	-794.8	00.457	211.10	-130.60	728.4	**67.91**
	5.10^{-5}	119.50	-814.0	00.257	248.8	-134.3	1397	**38.43**
	10^{-4}	34.42	-801.1	01.19	491.6	-118.9	402.5	**82.26**
	5.10^{-4}	67.83	-761.30	00.391	188.10	-143.1	793.30	**65.05**
34	**0**	**245.60**	**-849.50**	**00.126**	**273.70**	**-111.60**	**2872**	**-**
	10^{-5}	61.02	-784.8	00.476	197.8	-138.1	713.70	**75.15**
	5.10^{-5}	125.86	-818.00	00.230	223.5	-135.3	1472	**48.75**
	10^{-4}	30.64	-710.2	00.657	101.9	-111.6	358.30	**87.52**
	5.10^{-4}	67.89	-767.4	00.449	224.9	-147.7	794.00	**72.35**

Selon les deux tableaux V. 9 et V.10, l'action protectrice de la base de Schiff H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ est bien marquée en présence des ions chlorures, pour tous les temps d'immersions. Ces résultats sont confirmés par le tracé de la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion (Figure V.19).

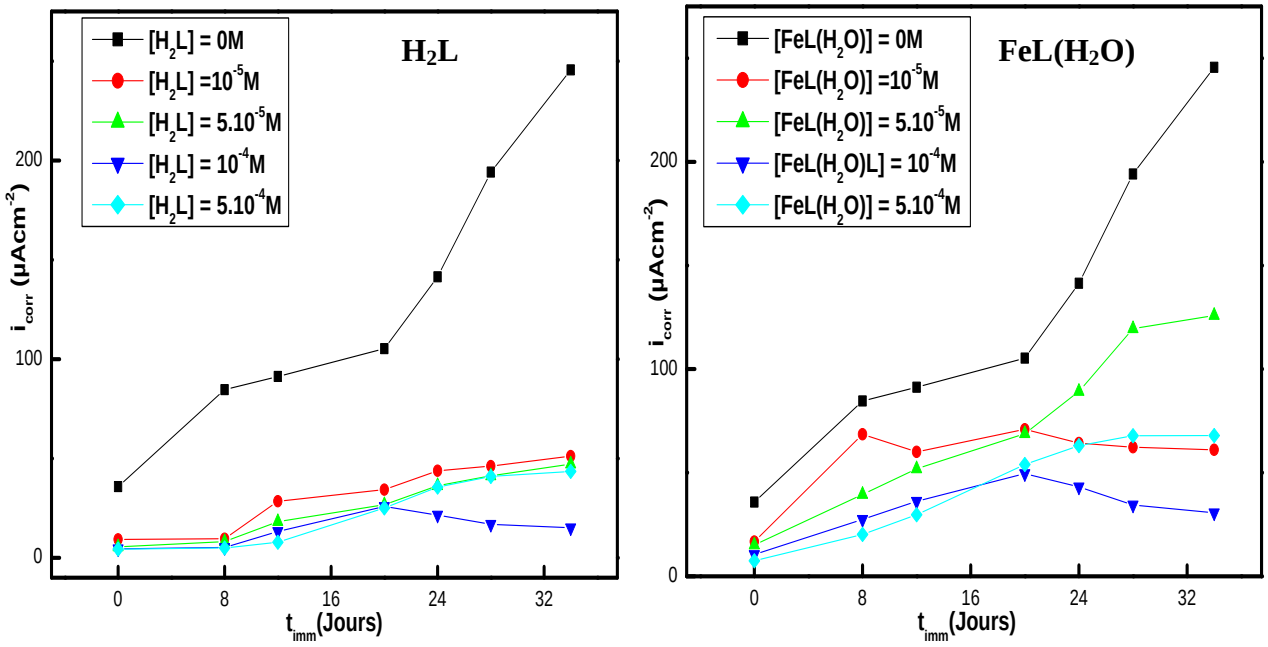


Figure V. 19: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8M NaCl et de différentes concentrations des inhibiteurs (H_2L et l $FeL(H_2O)$.

V. 2.3.b. Spectroscopie d'impédance

Pour infirmer ou confirmer les résultats de l'étude par polarisation potentiodynamique, on a effectué l'analyse par une deuxième méthode électrochimique à savoir la spectroscopie d'impédance. Les diagrammes obtenus au potentiel de corrosion sont donnés sur la figure V.20. L'étude de l'efficacité inhibitrice des différents composés en fonction de la concentration montre que le diamètre du demi-cercle obtenu diminue avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur ajouté.

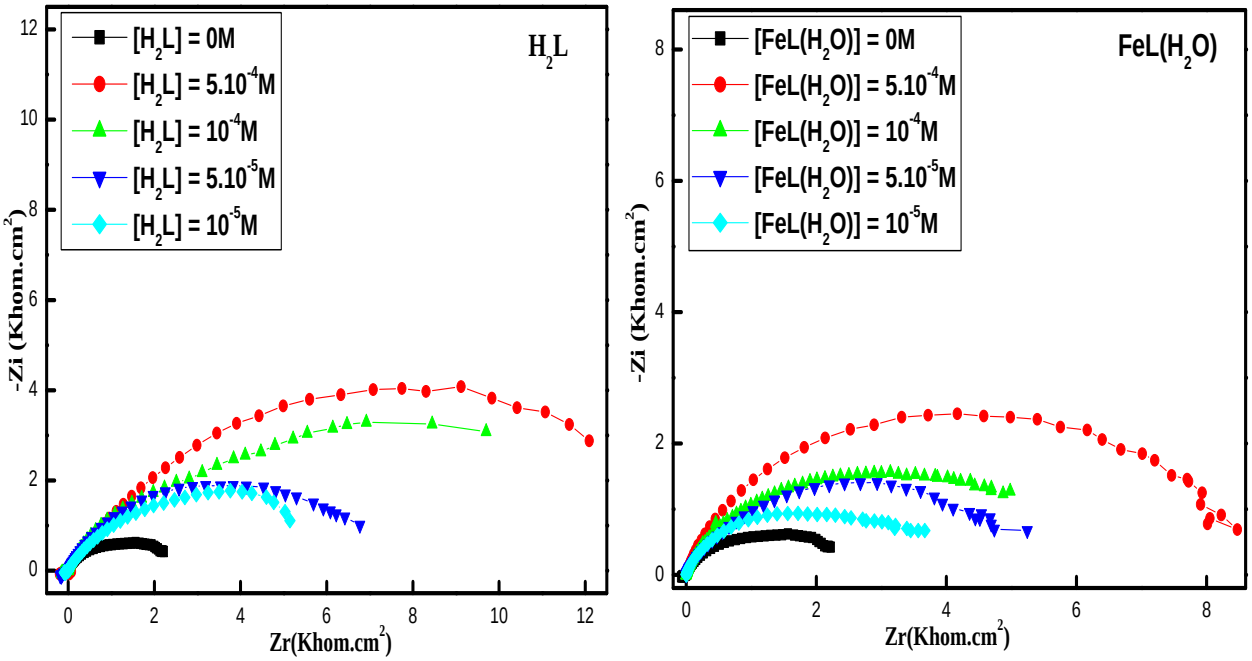


Figure V.20: Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl à différentes concentrations de H_2L et de $FeL(H_2O)$.

L'examen des figures montre que le diamètre de la boucle capacitive qui caractérise la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de l'acier F10 en présence de 0.8M NaCl est plus grande à une valeur optimale de concentration égale 5.10^{-4} M pour les deux composés. Ce qui est en bon accord avec les résultats de l'étude par polarisation potentiodynamique. Les deux composés sont des inhibiteurs de corrosion de l'acier F10 dans la solution basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton.

Les paramètres électrochimiques ainsi que les taux d'inhibition obtenus sont regroupés dans le tableau V.11. Le taux d'inhibition de corrosion de l'acier de construction F10 est calculé à partir de R_{tc} selon la relation suivante:

$$\tau_{inhib} = (R_{tc(inh)} - R_{tc}) / (R_{tc(inh)} * 100) \qquad (10)$$

où: R_{tc} et R_{tcinh} sont respectivement les résistances de transfert de charge de l'acier de construction F10 dans le milieu interstitiel du béton armé, en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau V.11: Variation de la résistance du transfert de charge, la capacité de la double couche et le taux d'inhibition en fonction de la concentration des deux inhibiteurs.

Inhibiteur	C(M)	R_{tc} ($K\Omega cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	τ_{inhib} (%)
H_2L	**0**	2.765	363.6	-
	10^{-5}M	05.77	110.10	**52.17**
	5.10^{-5}M	6.74	94.48	**59.05**
	10^{-4}M	07.420	53.62	**62.80**
	5.10^{-4}M	14.225	20.62	**80.60**
$FeL(H_2O)$	**10^{-5}M**	3.34	190.60	**17.36**
	5.10^{-5}M	4.82	165.00	**42.73**
	10^{-4}M	5.05	79.48	**45.34**
	5.10^{-4}M	7.75	51.29	**64.38**

D'après les résultats obtenus et présentés dans ce tableaux, nous constatons que:

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraine un accroissement de la résistance de transfert de charges (R_{tc}) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Ceci est dû à l'adsorption du l'inhibiteur à la surface de l'acier.
- Le taux d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur ajouté. Le taux d'inhibition le plus élevé (**80.60**% pour le ligand H_2L **64.38**% pour le complexe **$FeL(H_2O)$** est observé pour la concentration optimale de 5.10^{-4} M.

L'analyse des diagrammes d'impédances par le fiting des courbes expérimentales conduit à la simulation du circuit équivalent électrique susceptible de traduire le comportement de l'interface métal/solution. Le circuit équivalent représentant l'interface de l'acier F10 avec le milieu d'étude est schématisé ci-dessous (Figure V. 10).

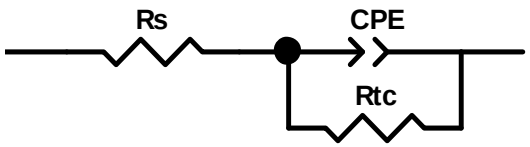


Figure V. 21: Circuit équivalent de l'interface de l'acier F10 avec le milieu d'étude

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constant CPE en parallèle à une résistance de transfert de charge R_{tc}. L'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondant à la résistance de l''électrolyte R_s.

Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par les courbes de polarisation.

V. 2.4. Morphologie des surfaces de l'acier F10

Les images de l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'acier F10 après immersion dans un milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton armé, en absence et en présence d'une concentration optimale égale 10^{-4}M d'inhibiteur pour le ligand et son complexe de fer sont présentées sur la figure V. 22.

La micrographie (Figure V. 22.a) représente une surface nette de l'acier étudié. On peut observer les stries de polissage. L'aspect morphologique du produit de corrosion dont la germination et la croissance sont très clair sur l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M d'ions chlorures immergé 34 jours est donné en figure V.22.b.

Il est bien illustré que ces produits disparaissent lors de l'immersion de l'acier dans une solution contenant 10^{-4}M d'inhibiteurs analysés. La nature des produits adsorbés à la surface de l'acier s'avère différente (Figure (V.22.c) et (V.22.d)). Des structures uniformes des couches protectrices sont observées. On note que la dispersion de chaque inhibiteur sur la surface de l'acier est différente confirmant ainsi l'écart entre les taux d'inhibition déterminés pour les deux inhibiteurs. En effet, dans le cas du complexe la surface n'est pas totalement recouverte comme il est observé sur la micrographie correspondante au ligand. En outre nous constatons sur la figure V. 22.e et V. 22.f que la structure des produits formant la couche inhibitrice présente des morphologies différentes bien élucidées à forte sensibilité. Une germination sous forme de bâtonnets constitue la formation du produit inhibiteur à savoir H_2L qui est un mono cristal. Alors que la germination est autre dans le cas du complexe.

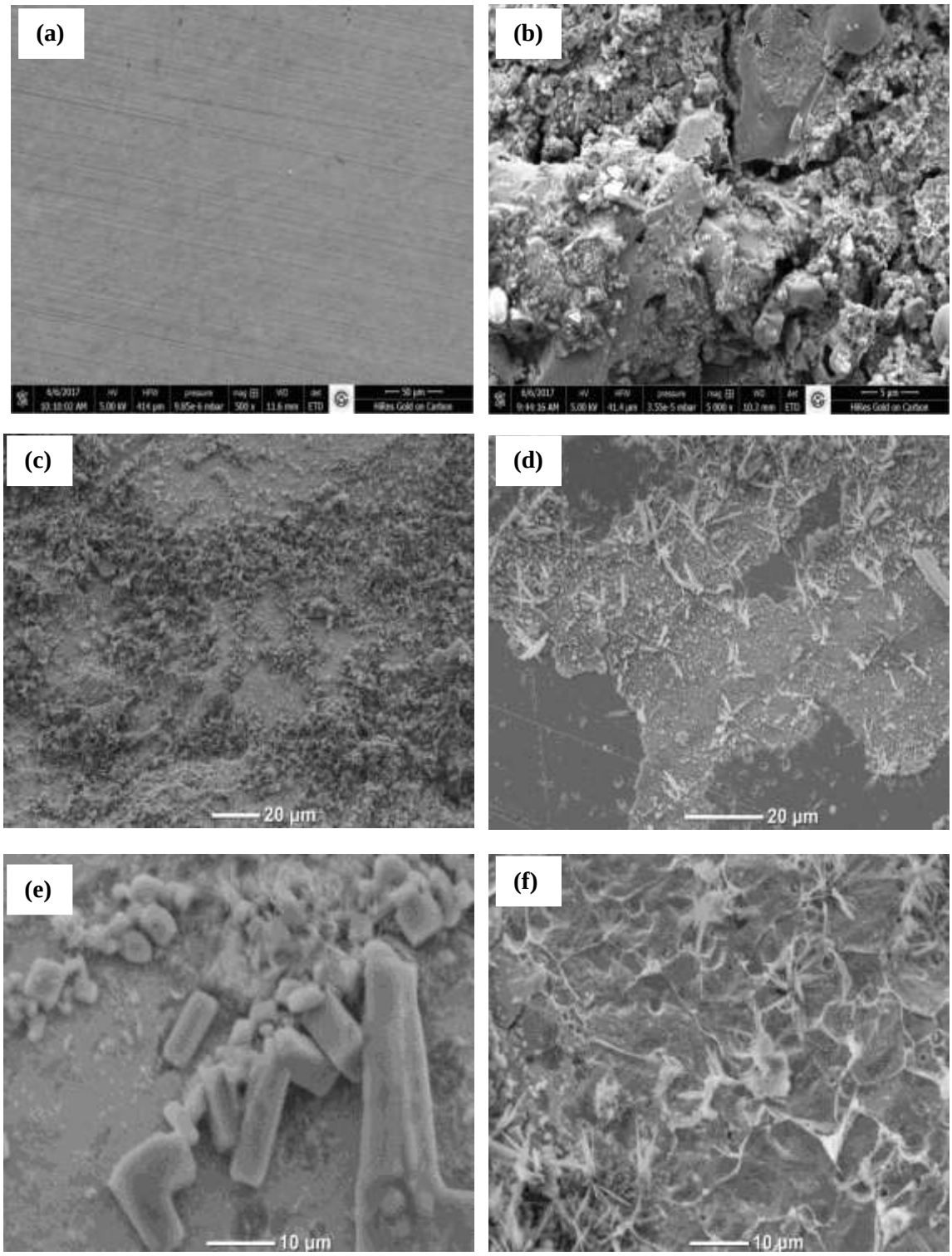


Figure V. 22. Micrographies de l'acier F10: (a) acier non immergé (b) en présence de 0.8M NaCl (c,e) en présence de 0.8M NaCl et 10^{-4}M de H_2L, (d,f) en présence de 0.8M NaCl et 10^{-4}M de $FeL(H_2O)$, immergé dans le milieu d'étude à t=34jours.

V. 2.5. Etude théorique par DFT

Des calculs en chimie quantique ont été largement utilisés, pour étudier le mécanisme réactionnel d'inhibition et l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface d'acier au carbone **[28-31].** La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une méthode convenable pour élucider ces phénomènes. Cette technique est utilisée afin de confirmer ou infirmer les interprétations des résultats expérimentaux obtenus par électrochimie. Les différents paramètres quantiques ont été calculés avec le logiciel GAUSSIAN 09 **[32].** La géométrie des molécules étudiées est optimisée en utilisant la méthode DFT (B3LYP) fonctionnant avec 6-311 G (d,p) en phase liquide et gazeuse **[33].** Les paramètres quantiques à savoir : le moment dipolaire (μ), la dureté η (eV), l'indice de l'électrophilicité (ω), l'électronégativité (χ), la mollesse (σ), et le nombre de transfert électronique (ΔN) ont été calculés par les équations suivantes déduites de la théorie de Koopmans **[31, 33-37]**.

$$\Delta N = (\chi_{Fe} - \chi_{Inh})/2\,(\eta_{Fe} + \eta_{Inh}) \qquad (11)$$

Où χ_{Fe} et χ_{Inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. η_{Fe} et η_{Inh} sont les duretés absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons, et la somme des duretés agit comme une résistance au transfert électronique. Les valeurs théoriques de χ et η du fer sont 7.0eVmol^{-1} et 0 eVmol^{-1} respectivement. Les valeurs correspondantes aux inhibiteurs sont calculées par les relations suivantes:

$$\chi = (I + A)/2 \qquad (12)$$

$$\eta = (I - A)/(2) \qquad (13)$$

avec :

$$I = -E_{HOMO} \qquad (14)$$

$$A = -E_{LUMO} \qquad (15)$$

où: E_{HOMO} est l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital). E_{LUMO} c'est l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Une molécule ayant une grande énergie de l'orbitale frontière anti liante (E_{HOMO}) peut jouer le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible énergie de l'orbitale liante vide (E_{LUMO}). Ces énergies influencent l'efficacité inhibitrice. Il est connu que des valeurs élevées d'E_{HOMO} facilitent l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et l'inverse est vrai. La vitesse de corrosion est liée à l'énergie de gap ($\Delta E_{gap}= E_{LUMO} - E_{HOMO}$) **[34].** Cette écart d'énergie entre l'orbitale HOMO et LUMO indique la grande capacité à accepter des électrons vers l'orbitale d du fer et montre ainsi une grande stabilité des complexes [Fe-L] formés **[35].** L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons: plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée **[35].**

La mollesse (σ), la dureté (η), l'indice d'électrophilicité (ω)**,** et l'électronégativité (χ) des molécules sont aussi des paramètres considérables. Ils sont donnés par:

$$\sigma = 1/\eta \qquad (16)$$

$$\omega = \chi^2 / 2\eta \qquad (17)$$

Plus la valeur de ω est élevée plus la capacité de la molécule d'accepter des électrons est haute. Une molécule dure est caractérisée par un grand écart d'énergie et une molécule molle est distinguée par une faible valeur de ΔE_{GAP}. La réactivité des molécules dures est inférieure à celle des molécules molles: il est difficile aux molécules dures de donner des électrons à un accepteur. L'adsorption se produit dans la partie de la molécule où σ est élevée **[38]**.

Le travail présenté ci-dessous consiste à déterminer par DFT la relation entre la structure moléculaire des composés étudiés et leurs efficacités inhibitrices (EI(%)). Les différents paramètres quantiques (E_{Homo}, E_{Lumo}, ΔE_{GAP}, le moment dipolaire (μ), la dureté η (eV), l'indice de l'électrophilicité (ω), l'électronégativité (χ), la mollesse (σ) et le nombre de transfert électronique (ΔN) correspondants au ligand H_2L et son complexe ont été calculés (Tableau V.12).

Tableau V.12: Paramètres quantiques calculés par DFT pour le ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$.

Inhibiteur	**H_2L**		**$FeL(H_2O)$**	
Paramètres quantiques	**Phase gazeuse**	**Phase aqueuse**	**Phase gazeuse**	**Phase aqueuse**
E_{tot}(eV)	34740.80	34741.85	71097.60	71099.18
E_{HOMO}(eV)	-5.53	-5.84	-4.37	-4.44
E_{LUMO}(eV)	-1.61	-1.93	-3.63	-3.79
ΔE_{GAP} (eV)	3.91	3.91	0.74	0.65
μ (Debye)	3.62	4.60	9.02	15.37
η (eV)	1.96	1.88	0.37	0.32
σ	0.51	0.53	2.70	3.08
χ (eV)	3.57	3.89	4.00	4.12
ω	3.26	4.01	21.16	26.10
ΔN	0.88	0.83	4.04	4.44

D'après les résultats de ce tableau, on peut conclure que:

- Les valeurs des paramètres quantiques obtenues dans la phase gazeuse sont similaires à celles obtenues en phase aqueuse à l'exception du moment dipolaire notamment pour le complexe. L'augmentation de ce paramètre lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse s'explique par la polarisation de la molécule induite par les interactions molécule-solvant.
- La valeur E_{HOMO} pour H_2L (-5.84eV) est plus élevée que celle du complexe $FeL(H_2O)$ (-4.44eV). Ceci confirme que l'efficacité inhibitrice du ligand est supérieure à celle du complexe $FeL(H_2O)$ **[33, 39-41].** La structure du ligand présente plus de sites de coordination libres que le complexe $FeL(H_2O)$ correspondant.
- La valeur faible de E_{LUMO} (-1.93eV) du ligand par rapport à celle du complexe (-3.79eV) indique la capacité élevée des molécules de H_2L à donner les électrons **[33, 39-41].** Une plus grande capacité d'adsorption et une meilleure inhibition de corrosion peuvent être attendues.
- Les valeurs des ΔE_{GAP} trouvées confirment que le H_2L à une meilleure efficacité inhibitrice par apport à la molécule du complexe de fer. I. Lukovits et coll. **[29]** ont distingué deux cas de figure : si $\Delta E_{GAP} < 0{,}93$eV/mol, l'efficacité est négative et l'effet stimulant diminue alors que si $\Delta E_{GAP} > 0{,}93$eV/mol), l'efficacité décroît avec l'augmentation de la valeur de ΔE_{GAP}.

- La valeur ΔN (0.44) étant inférieure à 3,6 pour le ligand**,** corrèle avec une bonne efficacité d'inhibition de ce composé et reflète son aptitude à donner des électrons à la surface du métal **[29].** Alors que l'efficacité du complexe est plus faible car ΔN (4.44) est supérieure à 3.6 **[29].**
- Le moment dipolaire (μ) influence la capacité inhibitrice des molécules. Il est directement proportionnel à l'adsorption. Par conséquent, un processus de quasi-substitution se produit entre la molécule d'inhibiteur et les molécules d'eau sur la zone d'acier, avec la désorption des molécules d'eau du métal. Ainsi, le processus d'inhibition peut être fait. Les valeurs de μ_{inb} (4.60Debye et 15.37Debye) (Tableau V.12) sont supérieures à μ_{H2O} (1.88Debye). L'écart d'énergie faible constaté et la valeur élevée du moment dipolaire provoquent un échange d'électrons de la molécule vers la surface par un processus d'adsorption sur la zone d'acier au carbone **[33,42]**. La valeur du moment dipolaire du complexe est supérieure à celle du ligand cela est expliquée par l'encombrement stérique.
- En outre, l'indice d'électrophilicité (ω) est lié au potentiel chimique. Une valeur élevée de ω donne une meilleure capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. Plus la valeur de ω est élevée plus la capacité de la molécule d'accepter des électrons est haute. Cet indice est élevé dans les deux composés. La puissance électrophile du ligand est inférieure à celle du complexe. Ainsi l'action inhibitrice traduite par l'adsorption du ligand sur les sites métalliques est supérieure à celle du complexe.

V. 2.5.1. Charges de Mulliken

La figure V.23 représente les structures moléculaires optimisées, la densité des charges de Mullikan et les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) correspondant au ligand et son complexe de fer. Le calcul des charges de Mulliken a pour but d'estimer les centres d'adsorption des inhibiteurs. Il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition des charges sur l'ensemble du squelette de la molécule.

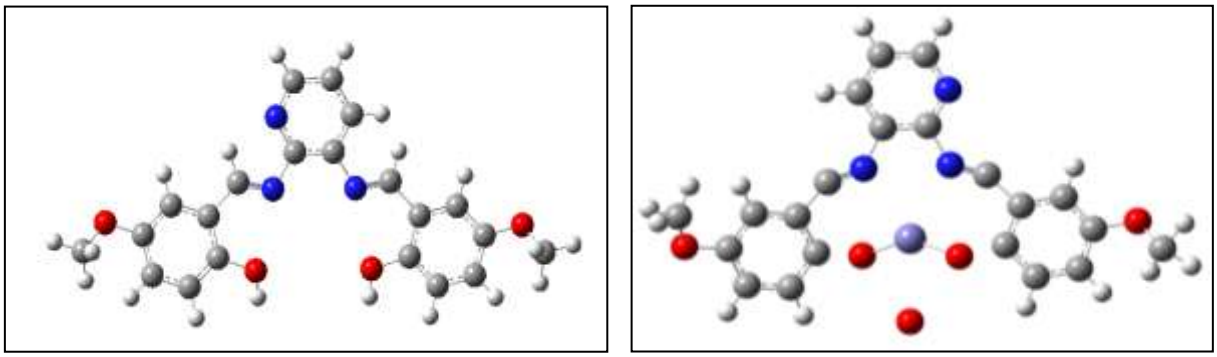
La distribution de la densité électronique montre que les deux molécules H_2L et $FeL(H_2O)$ ont de nombreux centres actifs chargés négativement. Comme il est montré dans les tableaux V.13 et V.14 et la figure V.24, le H_2L possède six emplacements possibles pour une attaque électrophile N6, N10, N11, O34, O36, O38 et O39 alors que le complexe présente sept sites de coordination à savoir N7, N10, N11, O31, O32, O33, O34 et O45 . Ceci montre que ces atomes sont des sites actifs probables pour l'adsorption de l'inhibiteur

sur la surface de l'acier par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination **[33, 40, 41].**

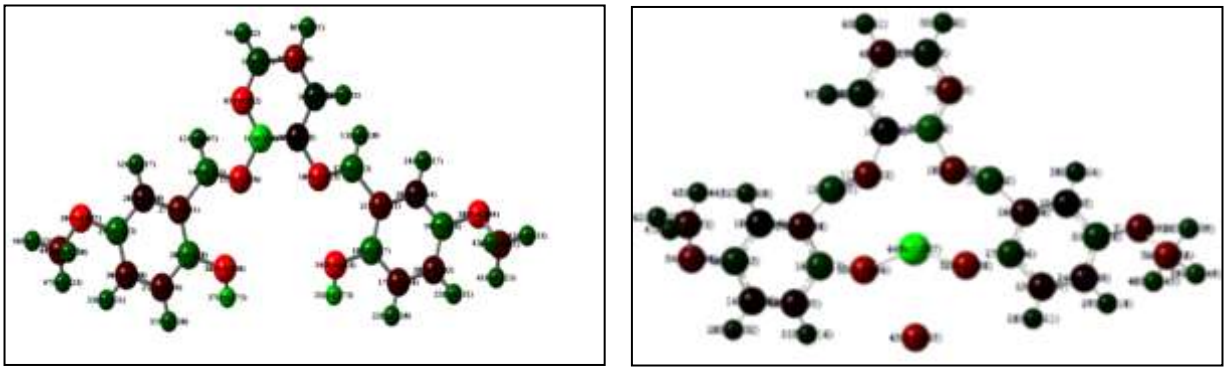
L'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBO) est une méthode efficace pour étudier les interactions entre les liaisons intra et intermoléculaires **[43].** Les valeurs de NBO calculées sont regroupées dans les deux tableaux (V.13) et (V.14) pour H_2L et $FeL(H_2O)$ respectivement. On observe des charges négatives sur les hétéroatomes (l'azote et l'oxygène) et certains atomes de carbone du cycle pyridinique et cycles salicylaldehyde et ceux de la fonction méthoxybenzène. Ceci confirme l'adsorption des inhibiteurs étudiés sur le fer via ces sites actifs. Les valeurs des charges NBO obtenues dans la phase gazeuse sont proches de celles obtenues dans la phase aqueuse.

V. 2.5.2. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

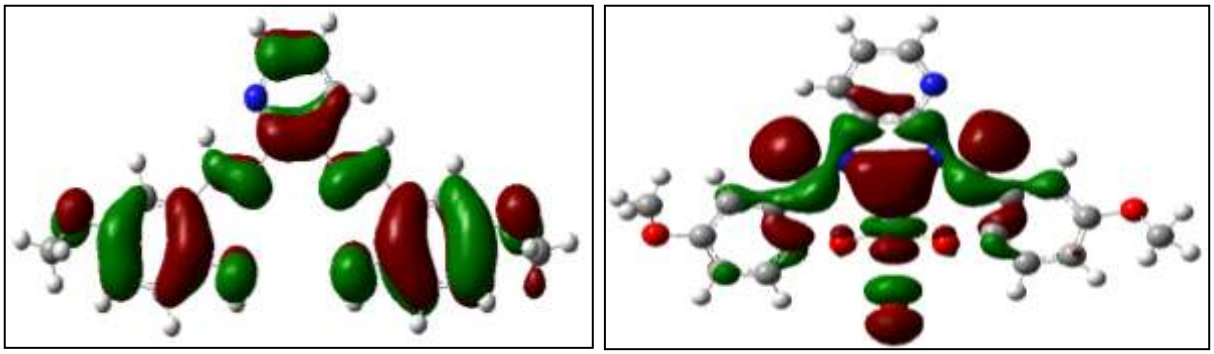
La Figure V. 24 représente la découpe de toute la surface de la densité électronique de H_2L et de son complexe $FeL(H_2O)$. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique. L'adsorption des inhibiteurs étudiés est régie par le transfert d'électron à partir de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur à l'orbitale d vide du métal. Les régions actives nucléophiles sont colorées en bleu clair et bleu tandis que les couleurs rouge et jaune de la carte MEP indiquent les sites actifs électrophiles. Il ressort clairement de la figure V. 24 que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes. Les sites actifs électrophiles de H_2L sont centrés sur les atomes d'oxygène (O34 , O36, O38 et O39) et les atomes d'azote (N6,N10 et N11) alors que ceux du complexe sont N7, N10, N11, O31, O32, O33, O34 et O45. Le ligand H_2L et son complexe de fer étudiés et promues peuvent chélater la surface de l'acier doux en transférant les électrons entre les hétéroatomes et les atomes de fer pour donner des liaisons covalentes par le mécanisme d'adsorption. Les réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion par ces molécules se produisent avec les hétéroatomes d'oxygène et d'azote.



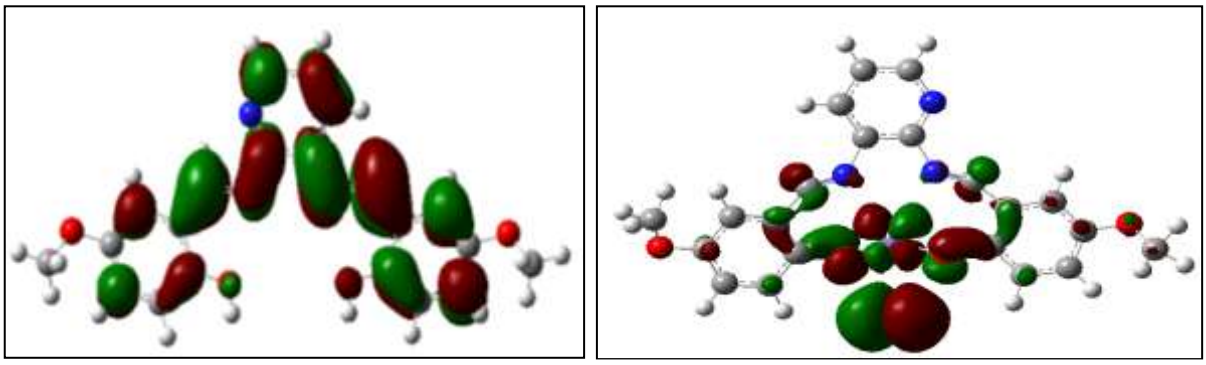
Structures optimisées de H_2L et de $FeL(H_2O)$



Charges de Millikan de H_2L et de $FeL(H_2O)$



La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de H_2L et de $FeL(H_2O)$



La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de H_2L et de $FeL(H_2O)$

Figure V.23: Structures optimisées, Mullikan charges, Distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de H_2L et de $FeL(H_2O)$ données par la méthode B3LYP/6-311 (d, p).

Tableau V. 13: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur H_2L.

Atome	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Charges de Mullikan	Charges NBO	Charges de Mullikan	Charges NBO
C1	0.321797	0.38384	0.314017	0.37184
C2	-0.018744	0.10896	-0.021556	0.10219
C 3	0.030556	-0.17877	0.031019	-0.17187
C 4	-0.204977	-0.22663	-0.209796	-0.21890
C 5	0.096127	0.07327	0.086977	0.07385
N 6	-0.375512	-0.50106	-0.391669	-0.51806
H 7	0.094830	0.19050	0.122068	0.20528
H 8	0.094068	0.19895	0.120718	0.21344
H 9	0.110209	0.18117	0.131959	0.19230
N10	-0.262641	-0.40376	-0.323089	-0.45828
N11	-0.273795	-0.44547	-0.325668	-0.49049
C12	0.129034	0.15037	0.133339	0.16909
H13	0.083163	0.13460	0.117718	0.15267
C14	0.137948	0.15717	0.134924	0.16372
H15	0.100403	0.18375	0.107406	0.18919
C16	0.169285	0.34841	0.156831	0.33943
C17	-0.101144	-0.24618	-0.104423	-0.24270
C18	-0.097994	-0.25519	-0.102266	-0.24809
C19	0.150896	0.30847	0.144474	0.30525
C 20	-0.049840	-0.22415	-0.053949	-0.22679
C 21	-0.110809	-0.11567	-0.131401	-0.12852
H 22	0.096355	0.20215	0.127605	0.21892
H 23	0.102210	0.20381	0.130722	0.21840
H 24	0.099429	0.21783	0.117089	0.22794
C 25	-0.101072	-0.24815	-0.103671	-0.24306
C 26	0.169475	0.34834	0.157533	0.33981
C 27	-0.116284	-0.11990	-0.131486	-0.13338
C 28	-0.040926	-0.21336	-0.049795	-0.21973
C 29	0.148679	0.30613	0.142809	0.30366
C 30	-0.096116	-0.25474	-0.099916	-0.24704
H 31	0.093809	0.20167	0.127647	0.21993
H 32	0.105515	0.22014	0.117392	0.22615
H 33	0.101699	0.20334	0.131360	0.21877
O34	-0.360001	-0.66486	-0.413638	-0.69838
H35	0.237823	0.45592	0.273101	0.47798
O 36	-0.368400	-0.67025	-0.419594	-0.70196
H 37	0.237559	0.45567	0.274762	0.47917
O 38	-0.383515	-0.54470	-0.404028	-0.55903
O39	-0.385797	-0.54660	-0.406649	-0.56116
C 40	-0.132044	-0.18399	-0.141173	-0.18815
H 41	0.105709	0.14945	0.122613	0.15878
H 42	0.124037	0.18282	0.133037	0.18858
H 43	0.121885	0.16465	0.131387	0.16987
C 44	-0.130983	-0.18422	-0.140336	-0.18827
H 45	0.119973	0.16484	0.129525	0.17005
H 46	0.123271	0.18194	0.133397	0.18835
H 47	0.104848	0.14952	0.122672	0.15923

Tableau V. 14: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur FeL(H_2O).

Atomes	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Charges de Mullikan	Charges NBO	Charges de Mullikan	Charges NBO
1C	0.24358	0.13291	0.026238	0.12985
2 C	0.376919	0.39320	0.385827	0.39369
3 C	0.089033	0.07870	0.092341	0.08556
4 C	-0.188843	-0.20997	-0.187978	-0.19763
5 H	0.132192	0.19298	0.151648	0.20362
6 H	0.116601	0.21185	0.140932	0.22623
7 N	-0.311414	-0.44815	-0.345090	-0.47176
8 C	0.083943	-0.17124	0.092348	-0.15979
9 H	0.114693	0.22293	0.140093	0.23610
10 N	-0.410019	-0.49378	-0.393113	-0.47432
11 N	-0.417991	-0.48026	-0.411753	-0.45871
12 C	0.275053	0.47164	0.262269	0.44704
13 C	0.205541	0.39643	0.236874	0.41417
14 C	-0.056723	-0.19798	-0.065171	-0.20402
15 C	-0.069642	-0.21529	-0.092975	-0.23067
16 C	0.225667	0.37450	0.216650	0.35454
17 C	-0.151919	-0.22648	-0.167704	-0.21916
18 C	-0.019660	-0.23350	-0.013994	-0.22327
19 C	0.147524	0.30726	0.142709	0.31028
20 H	0.118462	0.21781	0.132030	0.22514
21 H	0.131047	0.23155	0.116367	0.22412
22 H	0.090598	0.21235	0.128473	0.23150
23 C	-0.074620	-0.21239	-0.096935	-0.22638
24 C	-0.061831	-0.22452	-0.080390	-0.23278
25 C	-0.004011	-0.19662	-0.003295	-0.19657
26 C	-0.151540	-0.24001	-0.155770	-0.23183
27 C	0.221983	0.37516	0.206244	0.35685
28 H	0.132198	0.23237	0.121101	0.22516
29 H	0.094367	0.21423	0.117923	0.22598
30 H	0.111029	0.23131	0.124423	0.23941
31 O	-0.361001	-0.49300	-0.358888	-0.49130
32 O	-0.677171	-0.82056	-0.687790	-0.82193
33 O	-0.678042	-0.82220	-0.686368	-0.81797
34 O	-0.372328	-0.53533	-0.386059	-0.54355
35 C	0.182636	0.32218	0.177797	0.32209
36 C	-0.429464	-0.86340	-0.527842	-0.93757
37 C	-0.151276	-0.29395	-0.173213	-0.30776
38 H	0.206382	0.38297	0.239387	0.40505
39 H	0.199706	0.35191	0.248685	0.40001
40 H	0.211406	0.37393	0.244641	0.39426
41 H	0.131206	0.20859	0.145544	0.21766
42 H	0.117844	0.20879	0.125288	0.21592
43 H	0.116024	0.18304	0.144038	0.19787
44 Fe	1.144721	1.27563	1.337355	1.44932
45 O	-0.413637	-0.42558	-0.662898	-0.68442

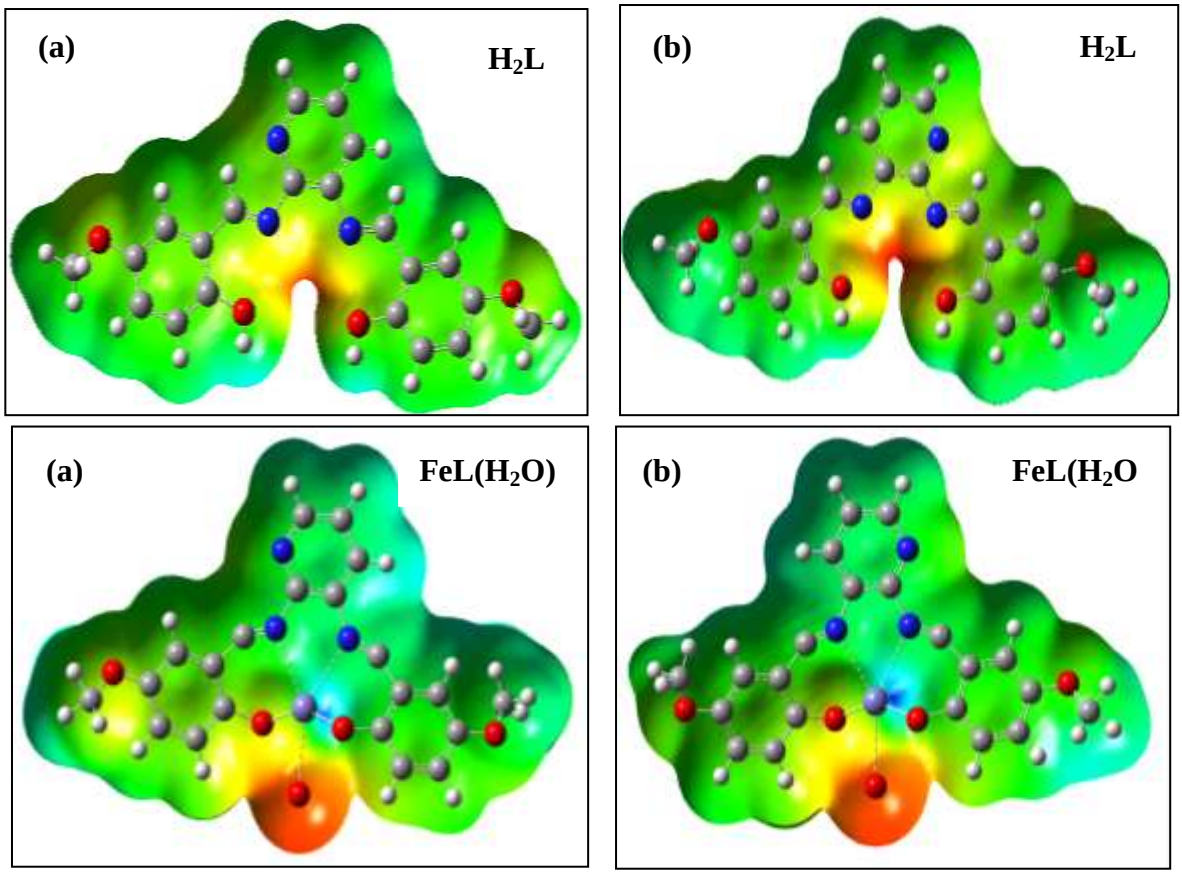


Figure V.24: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs H_2L et $FeL(H_2O)$, (a) : Vue de face et (b) Vue arrière.

V.3. Conclusion

L'étude de l'activité électrocatalytique du complexe de cuivre et de nickel montre une intéressante action électrocatalytique vis-à-vis de l'alcool aliphatique choisi (méthanol) et l'alcool aromatique (l'alcool benzylique). L'activité électrocatalytique du complexe de nickel est semblable à celle du complexe de cuivre vis-à-vis de l'oxydation du méthanol alors qu'elle est différente vis-à-vis de l'alcool benzylique. Le complexe du nickel présente une meilleure activité électrocatalytique que le complexe du cuivre. Ceci est probablement dû à une interaction efficace entre la molécule d'alcool et les sites catalytiques disponibles du complexe.

Le ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ sont inhibiteurs de la corrosion de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé à de très faibles concentrations. Ils présentent des taux d'inhibition élevés. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Le H_2L est plus efficace que son complexe de fer.

Les courbes de polarisation montrent que les deux inhibiteurs sont des inhibiteurs mixtes dans le milieu d'étude. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier F10 obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption du ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ sur la surface métallique se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier F10 par l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'acier F10 après immersion dans un milieu chloruré simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. Les résultats du calcul théorique sont concordants avec ceux de l'analyse électrochimique.

La base de Schiff étudiée ainsi que son complexe de fer sont promoteurs dans le domaine du Génie Civil. L'impact de cette étude est de donner un essor à la chimie de coordination et de contribuer dans l'atténuation de la corrosion des armatures du béton et la détérioration des structures de construction.

Références bibliographiques

[1] K.C. Cheung, W.L. Wong, D.L. Ma, T.S. Lai et K.Y. Wong, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 2367.

[2] O. Sebastian et A. Thapa, J. Chem. Pharmac. Res, 7 (2015) 953.

[3] P. Guo et K.Y. Wong, Electrochem. Commun., (1999) 1559.

[4] S. Chen et M. Schell, J. Electroanal. Chem., 478 (1999) 108.

[5] M.J. Lippits, R.R.H. Boer Iwema et B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today, 145 (2009) 27.

[6] G. Yong-ping, H. Hui et Z. Wen-kui, Trans. Nonferrous. Met. Soc., 17 (2007) 214.

[7] P. V. Samant, J. B. Fernandes et J. Power Sources., 79 (1999) 114.

[8] D. Baek Kim, H. Joon Chun, Y. Kyung Lee, H. Hoi Kwon et Ho-In Lee, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng., 35 (2010) 313.

[9] R. Borthakur, M. Asthana, A.Kumar, A. Koch et R. A. Lal, The Royal Society of Chemistry, 3, (2013) 22957.

[10] R. Ojani, J.B. Raoof et S.R.H. Zavvarmahalleh. Electrochim. Acta, 53, (2008) 2402.

[11] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh et S. Shahrokhian. J. Electroanal. Chem., 58, (2006) 155.

[12] M.G. Bhowon, H.L.K. Wah et R. Narain. Polyhedron, 18, (1999) 341.

[13] M. T. liang et J.J. Lan, Cem. Concr. Res., 35 (2005) 540.

[14] G. Gunasekaran, R. Natarajan et N. Palaniswany, Corros. Sci., 43 (2001) 1615.

[15] O. RADOVICI, Proc. 7th European, symposium on corrosion inhibitors, Annali dell' Università di Ferrara, Italy. (1990) 330.

[16] L. H. Madkour, S. K. Elroby, Int. J. Ind. Chem., 6 (2015) 165.

[17] E. A. Noor et A. H. Al-Moubaraki, Mater. Chem. Phys., 110 (2008) 145.

[18] F. Ma, W. Li, H. Tian, Q. Kong et B. Hou, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 10909.

[19] A,Dutta, S.S.Panja, M. M. Nandi, D.Sukul et J. Chem. Sci., 127 (2015) 921.

[20] E. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri et S. Kertit, Anti-Corros. Meth. Mater., 50 (2003) 402.

[21] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh et T. Shahrabi., Electrochimica Acta, 52 (2007) 3680.

[22] E. Cano, J.L. Polo, A. La Iglesia et J.M. Bastidas, Adsorption., 10 (2004) 219.

[23] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel et F. Bentiss, Corros. Sci. 44 (2002) 573.

[24] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva et E. Sokolova, Corros. Sci. 46 (2004) 1333.

[25] M. Bouanisa, M.Tourabia, A.Nyassia et A.Zarroukb, C.Jamac et F.Bentissal, Appl. Surf. Sci., 389 (2016) 952.

[26] X.Wang, Y.Wan, Y.Zeng et Y.Gu, Int. J. Electrochim, Sci., 7 (2012) 2403.

[27] X. Li, S. Deng b et H. Fu, Corros. Sci., 53 (2011) 302.

[28] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó et E. Kálmán, Corros. Sci. Sect., 53 (1997) 915.

[29] I. Lukovits, E. Kálmán et F. Zucchi; Corros. Sci. Sect., 57 (2001) 3.

[30] L. R. Domingo, M. Arno, R. Contreras et P. Pérez, J. Phys. Chem., 106 (2002) 952.

[31] M. E. Ikp, I. I. Udoh, P. C. Okafor, U. J. Ekpe et E. E. Ebenso, Int. J. Electrochim, Sci., 7 (2012) 12193.

[32] S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu et H. Zhao, Corros. Sci., 50 (2008) 2021.

[33] R.G. Parr, L. Szentpaly et S. Liu, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 1922.

[34] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang et F. Pan, Corros. Sci. 63 (2012) 82.

[35] L. H. Madkour et S. K. Elroby, J. corr. Sci. Eng., 17 (2014) 1466.

[36] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria et M. Robb, J. Cheeseman, G.Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision A. 1,Gaussian Inc., Wallingford, CT. (2009).

[37] R.G. Parr et R.G. Pearson, J. *Am*. Chem. Soc., 105 (12) (1983) 7512.

[38] L.H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya et L. Guo, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng., 68 (2016) 461.

[39] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa et M. Al-Noaimi, Corros. Sci., 94 (2015) 21.

[40] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur et E.E. Ebenso, J. Mol. Liq. 213 (2016) 122.

[41] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal et M. Mehri, J Taiwan Inst Chem Eng., 000 (2016) 1.

[42] X. Li, S. Deng, H. Fu, et T. Li Electrochim. Acta, 54, (2009) 4089.

[43] M. Snehalathaa, C. Ravikumar, I. Hubert Joea, N. Sekar et V.S. Jayakumar, Spectrochim Acta Part A., 72 (2009) 654.

Conclusion générale

Le travail de recherche effectué concerne la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographique d'un nouveau ligand base de Schiff tétradentate le bis - [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine (H_2L) et de ses complexes de métaux de transition (nickel, cuivre, zinc, cobalt, manganèse et de fer) par IR, H^1-RMN, UV-Vis, SM et RX respectivement. Il comporte également l'étude de la réactivité électrochimique dans le DMF/Bu_4NPF_6 (0,1 M) sur électrode de carbone vitreux effectuée par voltamétrie cyclique des produits synthétisés et leurs applications en catalyse et en protection des métaux contre la corrosion. L'inhibition de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de chlorures est examinée par voltamétie et impédancemétrie.

Les structures proposées sont conformes aux résultats spectroscopiques utilisés. La diffraction des RX a permis la résolution structurale du ligand H_2L et de son complexe de cuivre (II) ($CuLH_2O$). Cette analyse confirme que le ligand et son complexe de cuivre sont des monocristaux dont les caractéristiques sont données et bien discutées dans le mémoire. L'étude structurale par diffraction des rayons X révèle l'existence des différentes interactions du type C-H…N, C-H…O et C-H-π (des cycles aromatiques) dans le réseau cristallin et identifie les propriétés cristallographiques de ces molécules.

L'étude du comportement électrochimique du ligand et de ses complexes avec les métaux de transition a permis de tirer les conclusions suivantes:

- Le bis [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminopyridine présente deux pics d'oxydation et deux pics de réduction irréversibles. Ces derniers sont attribués à la réduction de la liaison C=N de la pyridine et à la réduction de la fonction imine alors que le deuxième pic anodique est du à l'oxydation de la fonction hydroxyle du groupement phénolique.

- L'étude du comportement électrochimique a confirmé la coordination aux métaux de transition. L'oxydation et la réduction du ligand est présente à des potentiels différents et très négatifs dans tous les cyclovltampéropgrammes des complexes étudiés.

- Les complexes de cuivre, nickel, manganèse, et fer présentent deux couples redox. Le processus du couple redox M(III)/M(II) est un transfert de charge quasi-réversible ou lent contrôlé par la diffusion. Quand au complexe du zinc il montre une seule étape lent et diffusionel. A l'inverse de tous les autres complexes le cobalt exhibit trois couples redox dont le premier est quasi réversible et diffusionel.

- Les systèmes d'oxydorédox des couples Ni(II) / Ni(I), Ni(II) / Ni(III) et du couple Cu(II) / Cu(III) sont irréversible et le transfert de charge est contrôlé par la diffusion.

L'activité catalytique des complexes de nickel et de cuivre sur l'oxydation d'un alcool aliphatique (méthanol) et d'un autre aromatique (alcool benzylique) est examinée. Il ressort que le complexe du nickel est plus réactif que celui du cuivre vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique du méthanol pour des concentrations en méthanol supérieures à 7.26 M.
Ces deux complexes ont montré une activité électrocatalytique intéressante vis-à-vis de l'alcool aliphatique choisi (le méthanol) et l'alcool aromatique (l'alcool benzylique).. Il est noté que pour le même alcool, l'activité catalytique diffère si on utilise le complexe du nickel ou celui du cuivre. L'activité électrocatalytique du complexe du nickel est semblable à celle du complexe du cuivre vis-à-vis de l'oxydation du méthanol alors qu'elle est différente vis-à-vis de l'alcool benzylique. D'un autre côté, les résultats obtenus confirment que pour les deux alcools le complexe du nickel présente une meilleure activité électrocatalytique que le complexe du cuivre. Ceci est probablement du à une interaction efficace entre la molécule d'alcool et les sites catalytiques disponibles du complexe.

Le ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ sont inhibiteurs de la corrosion de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé à de très faibles concentrations. Ils présentent des taux d'inhibition élevés. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Le H_2L est plus efficace que son complexe de fer.
Les courbes de polarisation montrent que les deux inhibiteurs sont des inhibiteurs mixtes dans le milieu d'étude. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier F10 obéit à l'isotherme de Langmuir. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption du ligand H_2L et son complexe $FeL(H_2O)$ sur la surface métallique se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier F10 par l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'acier F10 après immersion dans un milieu chloruré simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. Les résultats du calcul théorique sont concordants avec ceux de l'analyse électrochimique.

Le bis - [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminotopyridine ainsi que son complexe de fer sont promoteurs dans le domaine du Génie Civil. L'impact de cette étude est de donner un

essor à la chimie de coordination et de contribuer dans l'atténuation de la corrosion des armatures du béton et la détérioration des structures de construction.

En perspectives nous proposons d'étudier l'activité inhibitrice des autres complexes vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Aussi il est nécessaire d'étudier l'application des composés synthétisés dans la protection des armatures dans le béton et à long terme.

Résumé

Le travail de recherche effectué concerne la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographique d'un nouveau ligand base de Schiff tétradentate et de ses complexes de métaux de transition (nickel, cuivre, zinc, cobalt, manganèse et de fer) par IR, H-RMN, UV-Vis, SM et RX respectivement. Il comporte également l'étude de la réactivité électrochimique dans le DMF/Bu_4NPF_6 (0,1 M) sur électrode de carbone vitreux effectuée par voltamétrie cyclique des produits synthétisés et leurs applications en catalyse. L'inhibition de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de chlorures est examinée par voltamétie et impédancemétrie. Les structures proposées sont conformes aux résultats spectroscopiques. L'étude du comportement électrochimique a confirmé la coordination aux métaux de transition. L'étude structurale par diffraction des rayons X révèle l'existence des différentes interactions du type C-H…N, C-H…O et C-H-π (des cycles aromatiques) dans le réseau cristallin et identifie les propriétés cristallographiques de ces molécules. L'effet catalytique des deux complexes du Cu(II) et Ni(II) étudiés a été mis en évidence dans le processus d'oxydation du méthanol et de l'alcool benzylique. Le ligand et sont complexes de fer sont efficaces à faibles concentrations et présentent des taux d'inhibition élevés. Ces composés sont promoteurs dans le domaine du Génie Civil.

Mots clés: Bases de Schiff, Complexes, métaux de transition, oxydation catalytique, corrosion, inhibiteur.

Abstract

The work carried out concerns the synthesis, the physicochemical and crystallographic characterization of a new Schiff tetradentat base and its transition metal complexes (nickel, copper, zinc, cobalt, manganese and iron) by IR, 1H-NMR, UV-Vis, SM and RX respectively. It also includes the study of the electrochemical reactivity in DMF/Bu_4NPF_6 (0.1 M) on a glassy carbon electrode carried out by cyclic voltammetry of the synthesized products and their applications in catalysis. Inhibition of corrosion of F10 steel in a basic medium simulating the interstitial pore water of concrete in presence of chloride is examined by voltammetry and impedancemetry. The proposed structures are consistent with the spectroscopic results. The study of electrochemical behavior confirmed the transition metal coordination. The X-ray diffraction structural study reveals the existence of the different C-H ... N, C-H ... O and C-H-π interactions (aromatic rings) in the crystal lattice and identifies the crystallographic properties of these molecules. The catalytic effect of the two complexes of Cu (II) and Ni (II) studied has been demonstrated in the oxidation process of methanol and benzyl alcohol. The ligand and it iron complexes are effective at low concentrations and have high inhibition rates. These compounds are promoters in the field of Civil Engineering.

Key words: Schiff bases, X-ray structure, Complexes, transition metal, catalytic oxidation corrosion, inhibitor

ملخص

قمنا في هذا البحث العملي بتحضير مركب عضوي جديد لقاعدة شيف رباعي المخالب ومعقداته مع مختلف المعادن الانتقالية (النيكل والنحاس والزنك والكوبالت المنغنيز و الحديد), وقد تم تحليل و وصف هده المركبات العضوية بمختلف التحاليل الفيزيائية والكيميائية و كدلك معرفة بنيتها البلورية وهدا باستعمال الاشعة فوق البنفسجية ,الاشعة تحت الحمراء,الرنين المغنطيسي النووي للبروتون, المطياف الكتلي والاشعة الصينية. ويشمل أيضا دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المتحصل عليها ونشاطها في الالكتركتليز وهدا في محلول ثنائي ميثيل فورماميد شاردي يحتوي على 0,1 مول من تترابوتيل آمونيوم هگزافلوئورو فسفات باستعمال قطب كهربائي من الكربون الزجاجي , بواسطة الفولتمتري الحلقية, يتم فحص تثبيط تآكل الفولاذ F10 في وسط قاعدي مماثل للمياه الموجودة داخل مسامات الخرسانة وفي وجود ايونات الكلو ر العدائية بواسطة فولتامتري و إمبدانسيمتري. تتفق الهياكل المقترحة مع النتائج الطيفية. وأكدت دراسة الخواص الكهروكيميائية تفاعلها مع المعادن الانتقالية. دراسة حيود الأشعة السينية تكشف عن وجود مختلف التفاعلات من النوع C-H-π و C-H ... O ،C-H ... N في الشبكة البلورية (حلقات العطرية) و يحدد خصائص هده الجزيئات.
تم تطبيق معقدات النحاس والنيكل كمحفزات في تفاعل الأكسدة الكهركيميائية للكحولين الميثيلي والبنزيلي. الفعالية التثبيطية لمركب قاعدة شيف ومعقد الحديد تكون بتراكيز منخفضة مع نسبة تثبيط عالية. هده المركبات تروج في مجال الهندسة المدنية.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف , معقدات المعادن, الأكسدة الكهركيميائية ,التآكل, الأيونات العدائية, الخرسانة والمثبطات.