

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

M^{me} : Houria DEBAB

En vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**SYNTHESE ET ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DE LIGANDS BASES DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES
METALLIQUES**

Soutenue le 07/07/2018

Devant le jury composé de :

Président :	A. SAHARI	Professeur (UFA – Sétif1)
Rapporteur :	T. DOUADI	Professeur (UFA – Sétif1)
Examineurs:	F. KAHOUL	MCA (UMB- M'Sila)
	L. TELLI	Professeur (UMB- M'Sila)
	A. BAHLOUL	MCA (UBI- BBA)
	A. ZOUAOUI	Professeur (UFA – Sétif1)

Je dédie cette thèse à:

La mémoire de ma très chère grand-mère (Akila)

Mon grand-père (Messaoud)

Ma mère, mon père et mes frères et sœurs, que ces quelques pages soient la preuve de l'amour que je porte à leur égard.

Mon mari mohamed

Mes enfants Rym (oumaïma) et haithem

A tous mes amis et à ceux que j'aime

REMERCIEMENTS

*Je voudrais remercier Monsieur **Taher Douadi**, mon directeur de thèse, de m'avoir permis de faire ma recherche au sein de son équipe « Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaire et Complexes ». Je lui suis très reconnaissante de sa disponibilité, de son soutien et de l'attention qu'il a portée à mon travail.*

*Je suis heureuse de remercier sincèrement Monsieur **Ali Sahari**, Professeur à l'Université Sétif I pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Laid Telli**, Professeur à l'Université de M'Sila, d'avoir bien voulu examiner cette thèse et de faire partie de mon jury.*

*Je remercie **Ahmed Bahloul** Maître de conférences à l'Université Bachir El-Ibrahimi Bordj Bouarréridj et **Fares Kahoul**, Maître de conférences à l'Université de M'Sila, d'avoir accepté d'être examinateurs de mon jury de thèse.*

*J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à Monsieur **Ahmed Zouaoui** d'avoir bien accepté de participer à la commission d'examen.*

*Je tiens à remercier le professeur **Salah Chafaa** directeur du laboratoire (LEMMC) de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1-, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de m'accueillir dans son laboratoire.*

Un grand Merci à l'ensemble du personnel du LEMMC pour tous les bons moments passés Ensemble, et plus particulièrement à Sonia Benabid, Saïfi Issadi, Djamel Daoud, Hanane Hamani, lamia boucherit et radhia yakhlef pour leur aide précieuse et leur enthousiasme.

Je remercie surtout tous mes amis de la promotion de la chimie appliquée 2005/2018 (Samra, Lynda, Souad, Djouhra, Messaoud, Chaabane, Madani, Hamza....) et tous mes professeurs.

Je n'oublierai pas de remercier monsieur Salah Hachemi pour sa gentillesse, son soutien et son aide constante.

Je remercie également mon très chère amie Khalissa Layadi pour sa présence, encouragement et son aide dans les bons comme les mauvais moments.

Je remercie ma famille pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Synthèse des complexes base de Schiff.	12
Figure I.2 : Structure du ligand 4, 4'-bis (salicylideneimino) diphenyle ether.	12
Figure I.3 : Structure de la résine utilisée pour l'extraction des métaux.	14
Figure I.4 : Les structures des complexes de Co (II), Cu (II) et Cd (II).	15
Figure I.5 : Structure du ligand 4,4'-bis (acétylacéto) diphenyl éthane) diimine.	16
Figure I.6 : Structure du ligand 4,4'-bis (acétylacéto)diphenyl ether) diimine.	16
Figure I.7 : Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll.	17
Figure I.8 : Réaction du ligand.	18
Figure I.9 : Structure du ligand N, N' -bis (2- furancarboxaldimine)	18
Figure I.10: Synthèse du ligand L et ses complexes de cuivre (II).	19
Figure I.11 : structure proposée pour les complexes.	19
Figure I.12 : Méthode de synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff binucléaires.	20
Figure I.13: Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.	23
Figure I.14 : Piqûres de corrosion dues aux chlorures.	24
Figure I.15 : Exemple de la corrosion sous contrainte.	25
Figure I.16 : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide. a) cathodique b) anodique.	27
Figure I.17 : Structure chimique des 4H-1, 2,4-triazoles.	30
Figure I.18 : Structure des pyrroles substitués.	30
Figure I.19 : Structure de sulphaméthoxazole.	31
Figure I.20 : Structures moléculaires des composés hétérocycliques.	31
Figure I.21 : Structures de quatre bases de Schiff dérivées de thiophène.	32
Figure I.22 : Structures des ligands synthétisés par S. Issadi et coll.	33
Figure I.23 : Structure du ligand synthétisé par D. Daoud et coll.	34
Figure I.24 : Structure du ligand synthétisé par S. Mozali et coll.	35
Figure I.25 : Structure des ligands synthétisés par A. Ghames et coll.	36
Figure II.1 : Méthode d'absorption de la lumière.	43
Figure II.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV- visible mono-faisceau.	44
Figure II.3 : plaque de CCM (chromatographie couche mince).	47
Figure II.4 : L'allure de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.	49

Figure II.5 : (a): Circuit équivalent de Randles. (b): Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.	51
Figure II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. ..	52
Figure II.7 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.....	54
Figure II.8 : Montage expérimental d'un Voltalab 40.....	56
Figure III.1 : Structures des composés.	63
Figure III.2 : Thermogramme du DSC de $C_{34}H_{24}N_2O_3$ (L_1).....	63
Figure III.3 : Thermogramme du DSC de $C_{35}H_{26}N_2O_2$ (L_2).....	64
Figure III.4 : Spectre de RMN ¹ H de $C_{34}H_{24}O_2N_2S$ (L_3).....	64
Figure III.5 : Spectre RMN ¹³ C de $C_{34}H_{24}O_2N_2S$ (L_3).....	65
Figure III.6 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de .. la concentration en inhibiteurs.	68
Figure III.7 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.	69
Figure III.8 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L_1	70
Figure III.9 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L_2	71
Figure III.10 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L_3	71
Figure III.11 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en L_1	72
Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en L_2	73
Figure III.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (a) : L_3 et (b) : son amine correspondante.....	73
Figure III.14 : L'influence de la concentration de l'inhibiteur (L_1 , L_2 et L_3) sur la variation de (a) : densité de courant de corrosion, (b) : résistance de polarisation (c) : efficacité inhibitrice de l'acier X48 obtenue à partir des courbes de polarisation.....	76
Figure III.15 : L'influence de la concentration d'inhibiteur L_3 et son amine sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone, obtenue par les courbes de polarisation.....	76
Figure III.16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier X48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur L_1 à 25°C.....	78
Figure III.17 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L_2	78
Figure III.18 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (a) : L_3 et (b) : son amine.	79

Figure III.19 : Diagrammes de Bode de l'acier X48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs L ₁ , L ₂ et L ₃ à 25 °C.....	81
Figure III.20 : Circuit équivalent de l'interface métal-électrolyte.....	82
Figure III.21 : Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X48 dans une solution HCl1M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimentale, (—) courbe ajustée.	84
Figure III.22 : L'influence de la concentration de l'inhibiteur (L ₁ , L ₂ et L ₃) sur : (a) la résistance de transfert de charge, (b) : la capacité de la double couche et (c) : l'efficacité inhibitrice de l'acier X48, obtenue par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	86
Figure III.23 : L'influence de la concentration d'inhibiteur L ₃ et son amine sur l'efficacité inhibitrice de l'acier, obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique.	86
Figure III.24 : Variation de l'efficacité inhibitrice de L ₁ , L ₂ et L ₃ en fonction des concentrations dans HCl 1M obtenue par gravimétrie, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance (SIE).	88
Figure III.25 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteurs L ₁ -L ₃ à 25 °C.	90
Figure III.26 : Isothermes d'adsorption de Temkin et Frumkin de l'acier X48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteurs L ₁ - L ₃ à 25 °C.	91
Figure III.27 : Micrographies MEB de: (a) surface de l'acier polie à 25 ° C, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M sans inhibiteur, (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M contenant L ₁ et, (d) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M contenant l'inhibiteur L ₂ . (e) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M contenant l'inhibiteur L ₃	92
Figure III.28 : Images de la AFM : (a) acier seul, (b) acier dans HCl 1M, (c) acier dans HCl 1M en présence de L ₃	94
Figure III.29 : Structures moléculaires optimisées des Inhibiteurs L ₁ , L ₂ et L ₃	96
Figure III.30 : Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des composés L ₁ -L ₃ en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d, p).	98
Figure III.31 : Carte de contour map du potentiel électrostatique optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP//6-31G (d,p) des inhibiteurs L ₁ et L ₂	99
Figure III.32 : Carte de contour map du potentiel électrostatique optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP//6-31G (d, p) de l'inhibiteur L ₃	99
Figure III.33 : Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs L ₁ -L ₃ sur la surface du Fe (1 1 0) obtenues par la simulation dynamique moléculaire.	104
Figure IV.1 : Voltampérogramme du sel support Bu ₄ NPF ₆ dans DMF 0,1 M, v= 100 mV/s, E _T : CV.....	118
Figure IV.2 : Voltampérogramme du ligand L ₄ enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS, 2,5x10 ⁻³ M entre 0 et +1800 mV/ECS dans DMF- Bu ₄ NPF ₆ 0,1 M, v= 100 mV/s, E _T : CV.....	119

Figure IV.3 : Voltampérogramme du ligand 4,4'-bis [4-diéthylaminosalicylaldéhyde] diphényle diimino méthane (étudié en magister) $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF-TBAP 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : Pt, (1) : en absence de goutte. (2) : en présence d'une goutte de TEAH.	120
Figure IV.4 : Voltampérogramme du ligand 4,4'-bis [2,4-dihydroxy benzaldéhyde] diphényle diimino méthane (étudié en magister) $7,5 \times 10^{-3}$ M dans le DMF-TBAP 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T C.V (1) : en absence de goutte, (2) : après addition de deux gouttes de TEAH.....	120
Figure IV.5 : Voltampérogramme du ligand L_4 effectué entre 0 et -1800 mV/ECS, $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	121
Figure IV.6 : Evolution des voltampérogrammes de réduction du ligand L_4 , $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, E_T : CV en fonction de la vitesse de balayage, (1):25, (2):50, (3):100, (4):200, (5):400 mV/s.....	121
Figure IV.7 : Variation de l'intensité de courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L_4 , $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M à différentes vitesses de balayage.	122
Figure IV.8 : Voltampérogramme du ligand L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M effectué entre -1800 et +1800 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	123
Figure IV.9 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M effectué entre 0 et +1800 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	123
Figure IV.10 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre -1900 et +1900 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s E_T : CV.	124
Figure IV.11 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre -1900 et +800 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	124
Figure IV.12 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre -1650 et +700 mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	125
Figure IV.13 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) du ligand L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	126
Figure IV.14 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) du ligand L_5 enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.	126
Figure IV.15 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre -1800 et +1800 mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.	127
Figure IV.16 : Voltampérogramme du complexe de cobalt (II) L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.....	127
Figure IV.17 : Voltampérogramme du sel support Bu_4NPF_6 dans le DMF 0,1 M, $v = 100$ mV/s E_T : Pt.....	128
Figure IV.18 : Voltampérogramme de l'amine enregistré entre 0 et +750 mV/ECS et à 100 mV/s.	129

Figure IV.19 : Voltampérogramme du ligand L ₆ enregistré entre 0 et +950 mV/ECS à 100 mV/s.	129
Figure IV.20 : Voltampérogramme du ligand L ₆ enregistré entre -1750 et +1800 mV/ECS et à 100 mV/s.	130
Figure IV.21 : Voltampérogrammes du complexe de Co (II) du ligand L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF-Bu ₄ NPF ₆ 0,1 M, v=100mV/s, E _T : Pt.	131
Figure IV.22 : Voltampérogramme de complexe de Co (II) du ligand L ₆ enregistré entre -700 et + 720 mV/ECS et à une vitesse de balayage 100 mV/s.	131
Figure IV.23 : Voltampérogrammes de l'oxydation du complexe de cobalt (II) du ligand L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF-Bu ₄ NPF ₆ 0,1M, E _T : Pt. à différentes vitesses de balayage. (1) : 75, (2) : 100, (3) : 200, (4) : 300 mV/s.	132
Figure IV.24 : Représentation graphique des fonctions : I _p = f (v ^{1/2}) et E _p = f (log v) de complexe du Co(II) du ligand L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF -Bu ₄ NPF ₆ 0,1M, E _T : Pt.	133
Figure IV.25 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF-Bu ₄ NPF ₆ 0,1 M, v=100mV/s, E _T : Pt.	133
Figure IV.26 : Voltampérogrammes de la réduction du complexe de Cobalt (II) du ligand L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF -Bu ₄ NPF ₆ 0,1M, E _T : Pt. à différentes vitesses de balayage. (1): 75, (2): 100, (3) : 200, (4) : 300, (5) : 400 mV/s.	134
Figure IV.27 : Représentation graphique de E _p = f (log v) du complexe de Co(II) du ligand L ₆ 2,5x10 ⁻³ M dans DMF -Bu ₄ NPF ₆ 0,1M, E _T : Pt.	134

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.	04
Schéma I.2 : Voie de synthèse des complexes bases de Schiff.....	21
Schéma III.1 : Procédure de la synthèse des composés L ₁ , L ₂ et L ₃	61
Schéma IV.1 : Procédure de la synthèse des ligands.	109
Schéma IV.2 : Mécanisme réactionnel pour la synthèse du Ligand L ₆ (C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄).....	110
Schéma IV.3 : Réactions générales de la synthèse des complexes des ligands L ₄ et L ₅	111
Schéma IV.4 : Réaction générale de la synthèse des complexes du ligand L ₆	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier X48 en pourcentage massique.....	59
Tableau III.1 : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N et S) des produits L ₁ , L ₂ et L ₃	62
Tableau III.2 : Valeurs des bandes d'absorption en cm ⁻¹ des spectres infrarouge.....	63
Tableau III.3 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des composés L ₁ -L ₃ pour la corrosion de l'acier X48 après 6h et 24h d'immersion dans HCl 1M.....	67
Tableau III.4 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de L ₂ 5x10 ⁻⁵ M et de L ₃ et L ₁ 7,5x10 ⁻⁵ M pour différents temps d'immersion.	69
Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations en L ₁ , L ₂ et L ₃ obtenus à partir des courbes de polarisation.....	74
Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs obtenus par la spectroscopie d'impédance.....	82
Tableau III.7 : Paramètres quantiques calculés utilisant la DFT à base B3LYP/6-31G (d,p) set des inhibiteurs L ₁ , L ₂ et L ₃	96
Tableau III.8 : Charges de Mulliken et l'NBO des molécules L ₁ et L ₂	101
Tableau III.9 : Charges de Mulliken et NBO de L ₃	102
Tableau III.10 : Sorties et descripteurs calculés par la simulation dynamique moléculaire pour l'adsorption de L ₁ , L ₂ et L ₃ sur la surface du Fe (1 1 0).	103
Tableau IV.1 : Valeurs des bandes d'absorption en cm ⁻¹ des spectres infrarouge.	114
Tableau IV.2 : Valeurs des bandes d'absorption à partir de l'UV-vis.....	114
Tableau IV.3 : Valeurs des bandes d'absorption à partir de RMN ¹ H.	114
Tableau IV.4 : Données spectrales pour le complexe de cuivre (II).	115
Tableau IV.5 : Données spectrales du complexe de cobalt (II).	116
Tableau IV.6 : Valeurs des bandes d'absorption en cm ⁻¹ des spectres infrarouge des ligands et leurs complexes.	117
Tableau IV.7 : Valeurs calculées à partir des courbes intensité-potential d'une solution de complexe du Co(II) L ₆ à différentes vitesses de balayage.	132
Tableau IV.8 : Valeurs calculées à partir des courbes intensité-potential d'une solution de complexe du Co(II) à différentes vitesses de balayage.	134
Tableau IV.9 : Valeurs des potentiels des principaux pics des ligands et leurs complexes.	135

Sommaire

INTRODUCTION	1
Références	3
Chapitre I : Rappels bibliographiques	4
PARTIE 1	4
I.1. Généralités et rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques.....	4
I.1.1. Généralité sur les bases de Schiff	4
I.1.1.1. Définition des ligands bases de Schiff	5
I.1.1.2. Les complexes de coordination.....	5
I.1.1.2.a. Définition d'un complexe.....	6
I.1.1.2.b. Structure géométrique des complexes.....	7
I.1.1.2.c. Application des complexes bases de Schiff.....	8
I.1.1.3. Les métaux	9
I.1.1.4. Les métaux de transition	9
I.1.1.5. Le rôle des métaux de transition dans les maladies	11
I.1.2. Etude bibliographique.....	11
PARTIE 2	21
I.2. Généralités et rappels bibliographiques sur la corrosion et les inhibiteurs	21
I.2.1. Définition de la corrosion	21
I.2.1.a. Différents types de corrosion	22
I.2.1.b. Différentes formes de corrosion.....	23
I.2.1.c. Les inhibiteurs de corrosion	25
I.2.1.d. Mécanisme d'action électrochimique	27
I.2.1.e. Mécanismes d'action interfaciale	28
I.2.1.f. Pouvoir protecteur des films formés	29
I.2.2. Etude bibliographique.....	29
Références	37
Chapitre II : Méthodes d'études et techniques expérimentales	41
II.1. Méthodes d'étude.....	41
II.1.1. Méthodes spectroscopiques.....	41
II.1.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	41

II.1.1.2. Spectrophotométrie Ultra violette (UV visible)	42
II.1.1.3. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	45
II.1.1.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	45
II.1.2. Méthode chromatographique.....	46
II.1.2.1. La chromatographie sur couche mince (CCM)	46
II.1.3. Point de fusion.....	47
II.1.4. Méthodes électrochimiques	48
II.1.4.1. Voltampérométrie cyclique	48
II.1.4.2. Mesures d'impédance électrochimique	51
II.1.4.3. Courbes de polarisation	51
II.1.4.4. Méthode gravimétrique	52
II.1.4.4.1. Protocoles de la mesure gravimétrique	53
II.1.5. Analyse de surface.....	54
II.1.5.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.1.5.2. La microscopie à force atomique (AFM)	54
II.2. Techniques expérimentales	55
II.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	55
II.2.2. Spectroscopie ultra- violette (UV vis).....	55
II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC	55
II.2.4. Chromatographie sur couche mince (CCM)	55
II.2.5. Point de fusion.....	55
II.2.6. L'analyse élémentaire.....	55
II.2.7. Voltampérométrie cyclique	55
II.2.8. Méthode d'impédance électrochimique	56
II. 2.9. Méthode des droites de Tafel	56
II.2.10. Le pouvoir inhibiteur.....	57
II.2.11. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
II.2.12. La microscopie à force atomique (AFM)	57
II.3. Réactifs, solvants et électrolyte.....	57
II.3.1. Réactifs.....	57
II.3.2. Solvants	58
II.3.3. Electrolyte support	59
II.3.4. Solution agressive	59

Références	60
Chapitre III : Synthèse et application des bases de Schiff en tant qu'inhibiteurs de corrosion	61
III.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique des bases de Schiff	61
III.1.1.a. Synthèse des bases de Schiff	61
III.1.1.b. Mode opératoire	61
III.1.2. Caractérisations spectroscopiques des composés L ₁ , L ₂ et L ₃	62
III.1.3. Discussion des résultats	65
III.2. Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique des bases de Schiff	66
III.2.1. Partie expérimentale.....	66
III.2.1.1. Mesures gravimétriques	66
III.2.1.1.a. Effet de la concentration	66
III.2.1.1.b. Effet du temps d'immersion	68
III.2.1.2. Mesures Chronopotentiométriques	70
III.2.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique	72
III.2.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	77
III.2.1.5. Discussion des résultats.....	88
III.2.1.6. Isothermes d'adsorption	89
III.2.1.7. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)	91
III.2.1.8. Etude de la surface du métal par microscopie à force atomique (AFM).....	93
III.2.2. Partie théorique	95
III.2.2.1. Etude par DFT	95
III.2.2.1.a. Structures moléculaires optimisées et formes HOMO et LUMO	95
III.2.2.1.b. Analyse par les charges de Mulliken et NBO.....	100
III.2.2.2. Etude par Simulation dynamique moléculaire	103
Références	105
Chapitre IV : Synthèse et complexation des ligands bases de Schiff	108
IV. Synthèse et complexation.....	108
IV.1. Synthèse des ligands.....	108
IV.1.1.a. Mode opératoire des dérivés de 3,3'-diaminobenzidine (L ₄ et L ₅)	109
IV.1.1.b. Mode opératoire de dérivés de 3, 3'-diméthoxybenzidine (L ₆).....	109
IV.1.2. Synthèse des complexes bases de Schiff	111

IV.2. Caractérisation des ligands L ₄ , L ₅ , L ₆ et de leurs complexes	113
IV.2.1. Caractérisation des ligands	113
IV.2.1.a. Etude spectroscopique	113
IV.2.2. Caractérisation des complexes.....	115
IV.2.2.a. Caractérisation des complexes de cuivre.....	115
IV.2.2.b. Caractérisation des complexes de cobalt	116
IV.3. Discussion des résultats.....	117
IV.4. Etude par voltampérométrie cyclique des ligands L ₄ , L ₅ et de leurs complexes de cobalt (II).....	118
IV.4.a. Comportement électrochimique du ligand L ₄	119
IV.4.b. Comportement électrochimique du ligand L ₅	123
IV.4.c. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) L ₄	125
IV.4.d. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) L ₅	126
IV.5. Etude du comportement électrochimique de l'amine, du ligand L ₆ et son complexe de Co (II)	128
IV.5.1. Comportement électrochimique du 3, 3'-dimethoxybenzidine.....	128
IV.5.2. Comportement électrochimique du ligand L ₆	129
IV.5.3. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) du ligand L ₆	130
III.6. Comparaison des propriétés électrochimiques des ligands et de leurs complexes....	135
Références	137
Conclusion générale	139

Annexe

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux métalliques sous l'influence des milieux très acides et très oxydants. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec un produit corrosif comme l'acide chlorhydrique [1-4]. L'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. La recherche dans le domaine des inhibiteurs organiques a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. Il est important de noter que les bases de Schiff polydentates de structure symétrique étaient les plus recherchés et la grande partie de contribution de la littérature était focalisée essentiellement sur ces composés, qui ont été de grand intérêt pour beaucoup d'années. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies. Ils peuvent avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux [5-8], la récupération de métaux et même les déchets nucléaires révèlent leur grande importance à cause de leur grande capacité de complexation avec les métaux. En industrie pour la lutte contre la corrosion. Les bases de Schiff hétérocycliques présentent plusieurs pôles d'intérêt, en particulier leur activité biologique : antioxydante, antibactérienne, anticancéreuse, antifongique et antivirale [9-12]. En matière de protection, les inhibiteurs bases de Schiff constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme O, N, S et P, sont généralement considérés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficaces [13-15]. Les bases de Schiff ont ainsi des propriétés inhibitrices importantes en raison de la présence du groupement ($-C=N-$) [16-19]. Les calculs chimiques quantiques et l'utilisation des simulations dynamique moléculaire sont des outils utiles et modernes pour étudier l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique [20-22].

Notre travail a pour objectif, la synthèse, la caractérisation spectroscopique et électrochimique de deux séries de ligands bases de Schiff polydentates symétriques. La première est de type 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyle éther (L_1), 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyle méthane (L_2) et 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyl sulfide (L_3) suivie d'une application anticorrosive de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M. La deuxième est de type 3,3', 4,4'-tétra [salicylaldéhydeimino] diphenyle (L_4), 3,3', 4,4'-tétra [2- hydroxy 1-naphtaldéhyde imino]

diphényle (L_5) et 4,4'-bis (salicylidénimino) 3,3'-diméthoxybiphényle (L_6) avec complexation métallique par le cuivre (II) et le cobalt (II).

Ce travail de thèse est structuré en quatre chapitres. Le premier est consacré à une bibliographie sur les bases de Schiff, leurs complexes métalliques et une mise au point sur les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre sera consacré aux principales méthodes spectroscopiques et les techniques électrochimiques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'étude du pouvoir inhibiteur de nouveaux composés organiques bases de Schiff synthétisés (L_1 , L_2 et L_3), non polluants et stables, sur la corrosion de l'acier X48 en milieu acide chlorhydrique en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique d'une part et de leur étude quantique d'autre part.

Dans le dernier chapitre, nous décrirons la synthèse, la caractérisation spectroscopique et l'étude du comportement électrochimique des ligands bases de Schiff (L_4 , L_5 , et L_6) et de leurs complexes métallés correspondants par voltampérométrie cyclique en milieu organique.

Ce travail de thèse se terminera par une conclusion qui rassemblera les différents résultats obtenus.

Références

- [1] N. Sridhar, C.S. Brossia, D.S. Dum, A. Anderko, *Corros.* 60 (2004) 915.
- [2] G.E. Badr, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2529.
- [3] N.A. Negm, F.M. Ghuiba, S.M. Tawfik, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3566.
- [4] N.A. Negm, M.F. Zaki, M.M. Said, S.M. Morsy, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4233.
- [5] B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 145.
- [6] R.M. Izatt, K. Pawlak, I.S. Bardshaw, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2529.
- [7] K. Kalcher, J.M. Kauffman, J. Wank, I.S. Vaneare, K. Vitras, C. Neuhal, Z. Yang, *Electroanalysis.* 7 (1995) 5.
- [8] M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, *Analyst.* 120 (1995) 1029.
- [9] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Boukazoula, S. Chafaa, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 41.
- [10] J. R. Anacona, J. L. Rodriguez and J. Camus, *Spectrochim Acta A*, 129 (2014) 96.
- [11] A.A. Shanty, J.E. Philip, E.J. Sneha, M.R.P. Kurup, S. Balachandran, P.V. Mohanan, *Bioorg. chem.* 70 (2017) 67.
- [12] E. Akila, M. Usharani, R. Rajavel, *Int J Pharm Pharm Sci.* 5 (2) (2013) 573.
- [13] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, *Egypt. J. Pet.* 22 (2013) 101.
- [14] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, *Corros. Sci.* 68 (2013) 13.
- [15] A. Doner, E.A. Şahin, G. Kardaş, O. Serindag, *Corros. Sci.* 66 (2013) 278.
- [16] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, Ch. Penverne, S. Chafaa, *Measurment.* 99 (2017) 53.
- [17] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, *J. Mol. Struct.* 1137 (2017) 50.
- [18] Y. Qiang, Y. Song, S. Chen, *Corros. Sci.* 126 (2017) 295.
- [19] Y. Qiang, S. Zhanga, B. Tana, S. Chen, *Corros. Sci.* 133 (2018).
- [20] G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981.
- [21] V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhaes, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 79 (2014) 108.
- [22] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582.

CHAPITRE I
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

On présentera dans ce chapitre en première partie une étude théorique concernant les bases de Schiff et leurs complexes métalliques, un rappel bibliographique et une présentation relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux matériaux métalliques en deuxième partie.

PARTIE 1

I.1. Généralités et rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques

I.1.1. Généralité sur les bases de Schiff

Les produits de la condensation d'une amine primaire avec les aldéhydes ou les cétones sont appelés azométhines, bases de Schiff ou imines. Ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Hugo Schiff [1]. Ils sont obtenus par l'action d'une amine primaire sur un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) en donnant une fonction imine selon le schéma réactionnel suivant :

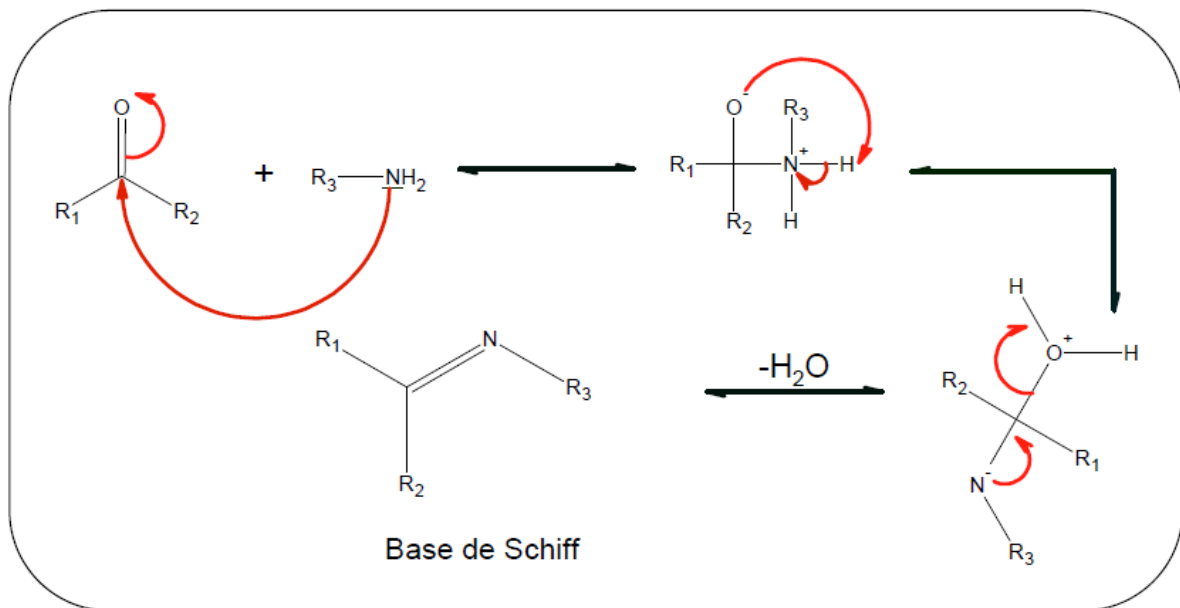


Schéma I.1 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff qui contiennent des groupements aryle substituant sont beaucoup plus stables par conjugaison et plus facilement synthétisables, tandis que ceux qui contiennent des substituants alkyles sont relativement instables et facilement polymérisables [2].

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux [3].

En général, les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans les réactions de condensation, conduisant à la formation des bases de Schiff. Ces dernières peuvent se présenter comme des structures bidentates, tridentates, tétradentates ou polydentates capables de former des complexes très stables avec les métaux de transitions.

I.1.1.1. Définition des ligands bases de Schiff

La définition la plus générale d'un ligand de coordination est celle d'un atome, d'un ion ou d'une molécule pouvant fonctionner comme donneur d'électrons dans une liaison de coordination généralement avec un ion métallique.

On appelle coordinat unidenté, un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination ; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement polydentés. Compte tenu de l'aptitude de ces composés appelés ligands à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition, ils peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée à savoir :

I): Type **N** (site coordinat monodentate : un seul atome d'azote).

II): Type **NN** (sites coordinats bidentates: deux atomes d'azote).

III): Type **NON** (sites coordinats mixtes tridentates : deux atomes d'azotes et un seul atome d'oxygène).

IV): Type **NONO** (sites coordinats mixtes tétradentates : deux atomes d'azotes et deux atomes d'oxygène).

V): Type **NONON** (sites coordinats mixtes pentadentates : trois atomes d'azote et deux atomes d'oxygène).

Beaucoup d'études, notamment récentes, ont montré que les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination, ils forment facilement des complexes stables avec des ions de métaux de transition [4].

I.1.1.2. Les complexes de coordination

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste considéré comme le fondateur de la chimie de coordination, à la fin du XIX^e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on avait analysés.

Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniac, des quelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire ($\text{CoCl}_3, 6\text{NH}_3$). Des formules telles que celles-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique.

C'est en 1893 que Werner [5] eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation et avait donc proposé que les cations métalliques soient caractérisés par deux valences: la valence primaire ou **nombre d'oxydation** et la valence secondaire appelée aussi **nombre de coordination**.

- Le nombre d'oxydation est le nombre d'électrons qu'un métal perd dans les sels les plus simples, par exemple deux pour le fer dans $[\text{FeCl}_2]$.
- Le nombre de coordination correspond au nombre de liaisons chimiques cation-ligand.

En se basant sur ces postulats, Werner montra, par exemple, que les propriétés des composés ayant un nombre de coordination égal à 6 pourraient s'interpréter en admettant que les six groupements fixés étaient disposés autour de l'atome central, aux sommets d'un octaèdre régulier. Il a introduit une certaine notation pour les complexes octaédriques (six liaisons métal-ligand) :

Exemple : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$

L'espèce en dehors des crochets ne fait pas partie du complexe. Il permet de maintenir l'électroneutralité du solide. C'est un contre-ion (contre-anion).

I.1.1.2.a. Définition d'un complexe

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un seul ou de plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligand. Cette entité peut être électriquement neutre, chargée positivement ou négativement, donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [6]. Les atomes métalliques constituant le cœur du complexe sont les métaux de transition des groupes 4 à 10 de la classification périodique des éléments chimiques. Les métaux sont caractérisés principalement par l'existence de la sous couche d partiellement remplie. Il y'a deux types de complexes :

- Un complexe est dit labile si une réaction de substitution de ligand est facile.
- Un complexe est dit inerte si une réaction de substitution de ligand est difficile.

I.1.1.2.b. Structure géométrique des complexes

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination qui est égal au nombre de liaisons σ entre le ligand et l'atome central. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

L'arrangement spatial des ligands dépend du nombre de coordination (NC) du complexe. Pour la plupart des structures, on place l'ion métallique au centre d'une sphère où sont placés les différents ligands.

On a regroupé ci-dessous la liste des structures les plus répandues :

-NC=2:linéaire.

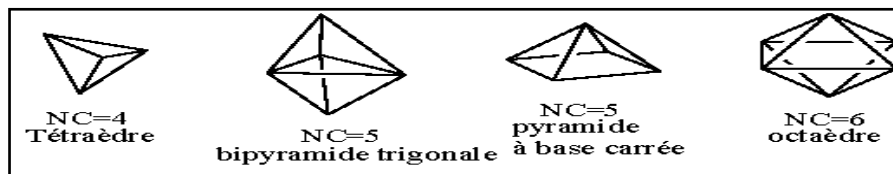
-NC=3:trigonaleplane.

-NC=4 : tétraédrique ou plan carrée.

-NC = 5 : bipyramidale à base triangulaire ou pyramidale à base carrée.

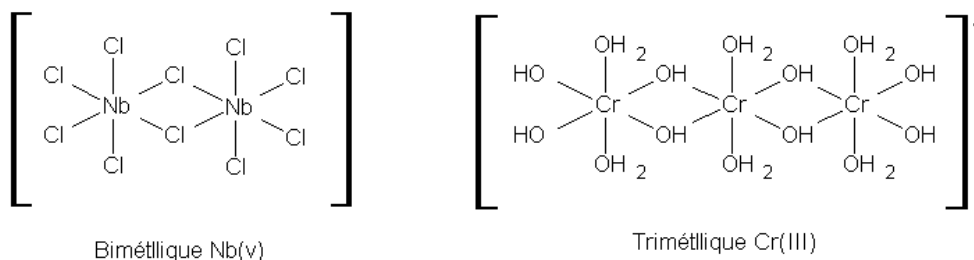
-NC = 6 : octaédrique ou prisme trigonale.

-NC = 7 : bipyramidale à base pentagonale.

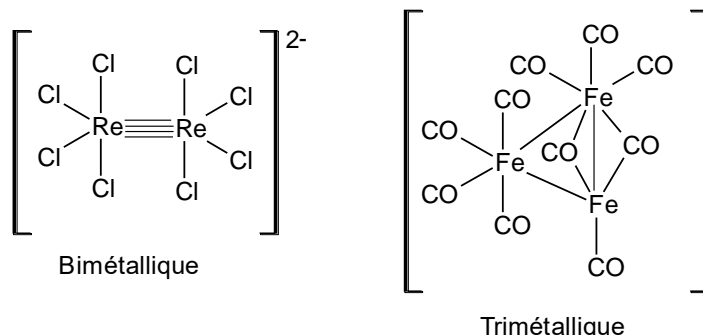


Différentes géométries des complexes de coordination

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent, dont les ligands sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaires), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (Polynucléaire) [7].



Dans les exemples ci-dessous, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) [8] :



Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées du cation métallique avec des ligands différents sont :

- l'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé.
- Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [9].

I.1.1.2.c. Application des complexes bases de Schiff

Grâce à leur importance dans la vie humaine, les complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite :

- le développement de la photographie des films.
- les détergents : l'effet des agents complexes sur l'environnement et le traitement des eaux après le rejet des solutions de détergents.
 - Traitement de quelques maladies :
 - * accumulation du Cu dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer.
 - * l'utilisation des différents ligands à base de l'acide bisphosphonique comme des agents chélateur pour les ions de calcium dans le traitement des maladies des os [10].
 - dans la vie humaine, les complexes sont très importants par exemples :
 - * l'hémoglobine qui permet le transport de l'oxygène dans l'organisme humain [11].
- plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides d'aldéhydes et d'alcools [12].
- les processus biologiques :

* activité des métaux et leur transport à travers les plantes.

* l'élimination des ions métalliques indésirable provenant des eaux industrielles (Ca, Mg) et ceux des phénomènes de corrosion (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb).

- agriculture : transport des métaux à travers le sol, formation des complexes métalliques nécessaires pour les plantes.

-l'électrodéposition des métaux : compréhension des processus, le contrôle du dépôt, l'élimination des bains toxiques comme les bains cyanures.

- la chimie analytique : titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges[13].

I.1.1.3. Les métaux

Métaux, corps simples, solides cristallins, caractérisés par une importante conductivité thermique.

En peut classer les métaux en plusieurs catégories : les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, les métaux de transition : ces derniers sont importants dans notre travail.

I.1.1.4. 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 des blocs s et p. Vu que ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats. Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cu(II) et le Co(II) sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes bases de Schiff. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristiques de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé. Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe 4 et 10 de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électroniques « d » particulièrement remplies [14].

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevées. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-

couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus que le métal est fort. Les caractéristiques communes des métaux de transition sont:

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

a. Le cuivre

Le **cuivre** est un élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est plutôt mou, malléable, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. Est un métal ductile de structure électronique $3d^{10}4s^1$. Il a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III, C'est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent, sa structure est cubique à face centrée (CFC); il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. Le métal de cuivre est stable dans des conditions normales. A température élevée, il s'oxyde pour donner le Cu_2O , il se dissout dans l'acide sulfurique concentré pour former des solutions contenant l'ion Cu (II).

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent, comme par exemple la turquoise, ce qui les a fait utiliser de longue date comme pigments. Le cuivre est ainsi largement utilisé dans les arts décoratifs, à la fois sous forme métallique et sous forme de sels. Les ions cuivriques Cu^{2+} sont solubles dans l'eau, où ils ont, à basse concentration, un effet bactériostatique et fongicide, ce qui peut faire utiliser le cuivre métallique dans les unités de construction des hôpitaux, en plus des dispositifs antibactériens et antimicrobiens par ailleurs intégrés dans ces bâtiments. À des concentrations plus élevées, l'ion Cu^{2+} se révèle également toxique pour les organismes supérieurs, mais à faible concentration, il est au contraire un nutriment essentiel au développement de ces organismes, y compris chez l'homme, où on le trouve très largement distribué dans les différents tissus, surtout dans le foie, les muscles et les os. Son rôle biologique provient de sa présence comme co-enzyme et dans divers pigments.

La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[Cu (H_2O)_6]^{+2}$ et $(CuCl_2, 2H_2O)$. On peut obtenir plusieurs complexes de Cu (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands.

b. Le cobalt

Le cobalt (de l'allemand kobold, génie maléfisant des mines) : est un élément chimique, de symbole **Co** et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Présente une structure cristalline hexagonale compacte à la température ordinaire. C'est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile, est ferromagnétique jusqu'à 1150 C°, on en connaît dix isotopes radioactifs, dont le ^{60}Co , utilisé en radiothérapie. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du fer, le potentiel normal du couple $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ est de -0.287 V/ENH. Il présente une très forte aptitude à former des complexes. Ces derniers sont particulièrement abondants et généralement très stables. Sous forme métallique, le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliages sont nombreux. Les sels de cobalt hydratés ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de couleur violette sont solubles dans les alcools.

Utilisations : Dans les alliages, tels que:

- Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion.
- Les carbures.
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe).
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple).

I.1.1.5. Le rôle des métaux de transition dans les maladies

Certains ions métalliques semblent jouer un rôle essentiel dans différentes maladies telles que des maladies neuro dégénératives comme la maladie d'ALZHEIMER, celle de PARKENSON ALZHEIMER est une maladie conduisant progressivement et irréversiblement à la perte de la mémoire (amnésie) et des fonctions cognitives. Elle touche uniquement le cerveau et provoque la dégénérescence des cellules nerveuses (neurone) et en particulier de celle impliquées dans la mémoire et les fonctions intellectuelles.

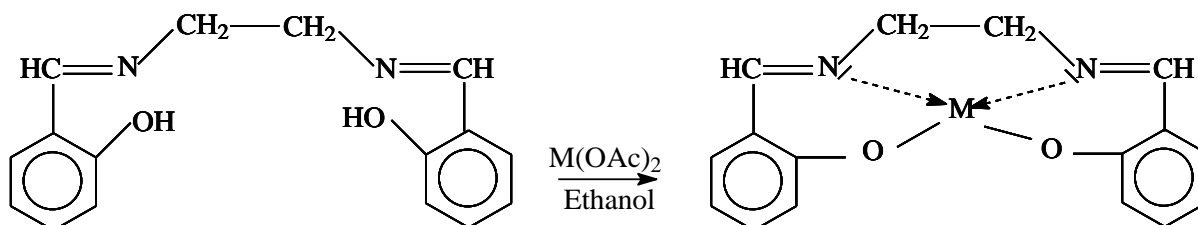
L'implication des métaux dans ces maladies n'aurait un intérêt croissant car plusieurs séries de travaux ont montré que des métaux de transition sont eux aussi impliqués dans le processus de dégénérescence des neurones. Il s'agit principalement du Fer, du Cuivre et du Zinc; le rôle du Manganèse est aussi débattu.

I.1.2. Etude bibliographique

Les composés bases de Schiff occupent une place importante dans la chimie de coordination des métaux de transition, en particulier, les ligands appartenant à la famille des

composés qui contiennent dans leurs sphères un dérivé de l'aldéhyde salicylique et naphthalaldéhyde.

La première synthèse des complexes des ligands avec un pont ethylidène, appelé Salen a été effectuée par P. PFEIFFER et coll. [15] selon la réaction suivante :



M : Zn(II), Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Figure I.1 Synthèse des complexes base de Schiff.

Le 4,4'-bis (salicylideneimino) diphenyle éther est une base de Schiff de type N_2O_3 qui agit comme un ligand tétradentate. Ses complexes de Co (II), Cu (II), Zn (II) et de Cd (II) ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques, DSC et par voltampérométrie cyclique. Dans ces composés, la coordination se produit à travers le groupe OH phénolique non ionisé du ligand et l'atome d'azote de l'imine. Ces nouveaux complexes ont pour structure $[CuCl_2(H_2L)].H_2O$, $[(CoCl_2)_2(H_2L)(H_2O)_4].2H_2O$, $[Zn_2Cl_2(H_2L)]$ et $[Cd(H_2L)].Cl_2$ respectivement. Les complexes de cuivre (II) et de cadmium (II) sont mononucléaires alors que les complexes de Cobalt (II) et de Zinc (II) semblent être binucléaires. L'oxydation anodique des complexes de cobalt, de Zinc et de Cd (II) montre un seul pic attribué à l'oxydation du groupement OH phénolique du ligand, en revanche, le complexe de cuivre montre deux pics à +0.68 et +0.965V (ECS) correspondant respectivement aux couples redox Cu (II)/ Cu (III) et Cu (I)/Cu (II). [16].

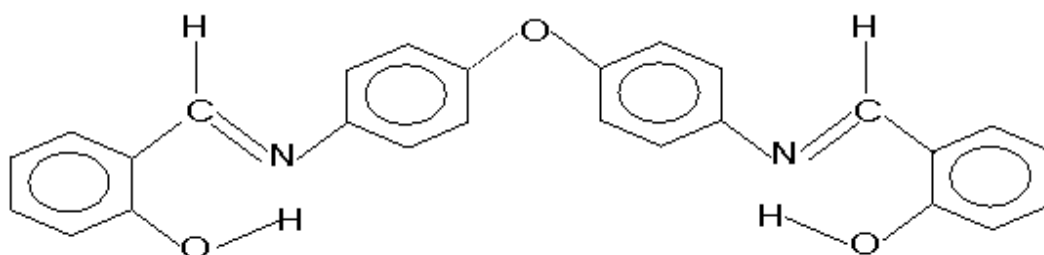


Figure I.2 : Structure du ligand 4, 4'-bis (salicylideneimino) diphenyle éther.

Parmi les travaux consacrés à la synthèse des complexes on peut citer :

J. Sammartin et coll. [17] ont synthétisé par voie électrochimique les complexes de Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), et de Cd (II) à partir d'un ligand heptadentate : le N, N'-bis (3-hydroxy salicylidene) 1,3- diamino, 2- propanol. Ces complexes sont neutres, mono et polynucléaires. Les données physico-chimiques montrent que la coordination dans les complexes polynucléaires est de type métal- ponts d'oxygène. Ils ont confirmé que les complexes de nickel (II) et de cuivre (II) ont une structure tétraédrique et plane carrée respectivement, par contre les complexes de zinc (II) et de cadmium (II) ont des structures hexa-coordinales, le complexe de cobalt (II) a une géométrie pseudo octaédrique.

Les mêmes auteurs [18] ont synthétisé aussi par la même voie des complexes de Co (II), Ni (II) et de Cu (II) mono et polynucléaires avec les ligands bases de Schiff suivants : le N, N'- bis (3- hydroxy salicylidene), 1,2- diaminopropane (H₄L₁), le N, N'- bis (3-hydroxy salicylidene), 1,3-diaminopropane (H₄L₂) et le N, N'-bis (3-hydroxy salicylidene), 1,4 – diaminobutane (H₄L₃). La caractérisation de ces complexes par les méthodes spectroscopiques et magnétiques montre que le ligand participe dans la complexation avec une structure tétradentate di-anioniques N₂O₂ dans les complexes mononucléaires et a une structure hexadentate tétra-anioniques dans les complexes polynucléaires. Ils ont conclu que les complexes de Ni (II) mono et polynucléaires présentent une géométrie tétraédrique avec les ligands H₄L₂ et H₄L₃ et une géométrie plane carrée avec le ligand H₄L₁. Par contre les complexes de Cu (II) et de Co (II) présentent une structure polynucléaire avec un environnement octaédrique.

S. Samal et Coll [19], ont synthétisé deux nouvelles résines chélatantes par une réaction de condensation de l'o-hydroxyacétophénone -4,4'-diaminodiphényléther avec le formaldéhyde et le furfuraldéhyde respectivement. Ces résines ont été utilisées pour la séparation des ions de Cu (II) dans le mélange de Cu (II) et Ni (II) dans une solution aqueuse. Ils ont étudié l'effet de la concentration de ces ions métalliques sur la coordination du Cu (II) dans les sites des résines par un phénomène d'adsorption. Les résultats d'analyse montrent que ces résines présentent une grande capacité à extraire les ions de Cu (II) dans le mélange par une réaction de complexation.

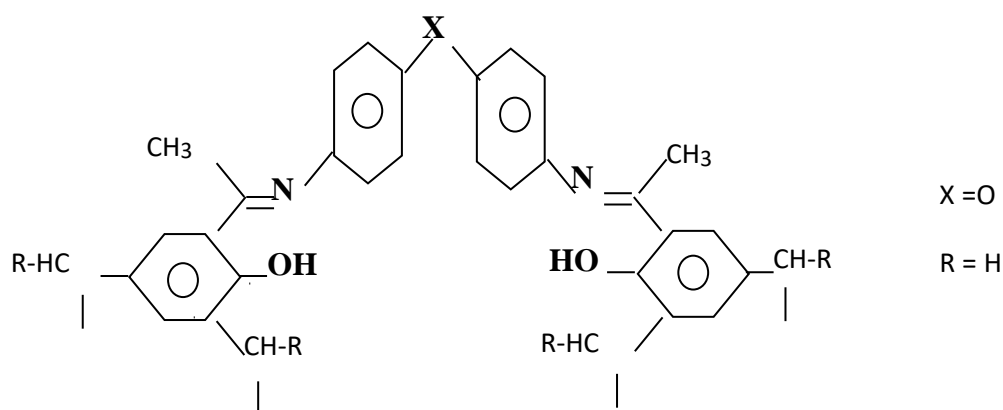


Figure I.3 : Structure de la résine utilisée pour l'extraction des métaux.

H. Kaypour et Coll [20], ont synthétisé deux ligands heptadentates bases de Schiff, le tri (3-salicylidèneimino) propyl) amine (H_3I^1), et le tri (3-(4'-hydroxysalicylidèneimino)-propyl) amine (H_3I^2) par une réaction de condensation d'une mole de tris (3-aminopropyl) amine avec 3 moles de salicylaldehyde ou du 4'-hydroxysalicyldéhyde suivie de leur complexation par le Cu(II) et le Ni(II) dans l'éthanol. L'analyse par des méthodes spectroscopiques (RMN¹H, IR) montre que parmi les trois groupements hydroxyles du ligand, deux groupements seulement sont déprotonés. Ces complexes sont insolubles dans l'eau.

Parmi les travaux consacrés à ce type de synthèse, on peut citer les travaux effectués dans notre laboratoire par D.Haffar et coll [21] qui ont synthétisé et caractérisé une série de nouveaux complexes de métaux de transition tels que le Co (II), Cu (II) et Cd (II)], à partir d'un nouveau ligand base de Schiff tétradente : le 4,4'-bis (salicylidèneimino) diphényl éthane ($C_{28}H_{24}N_2O_2$) (saldipH₂). Les données spectroscopiques et électrochimiques ont montré que, les atomes coordonnés sont l'azote (N) et l'oxygène (O) d'une part, et que les structures sont mononucléaire pour le complexe de Co (II), binucléaire pour le complexe de Cu (II)[$Cu_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2$] qui s'effectue en deux étapes successives [$Cu^{II}_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2$] / [$Cu^I_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2$] et [$Cu^I_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2$] / [$Cu^0_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2$] en voltampérométrie cyclique et dimérique pour le complexe Cd (II).

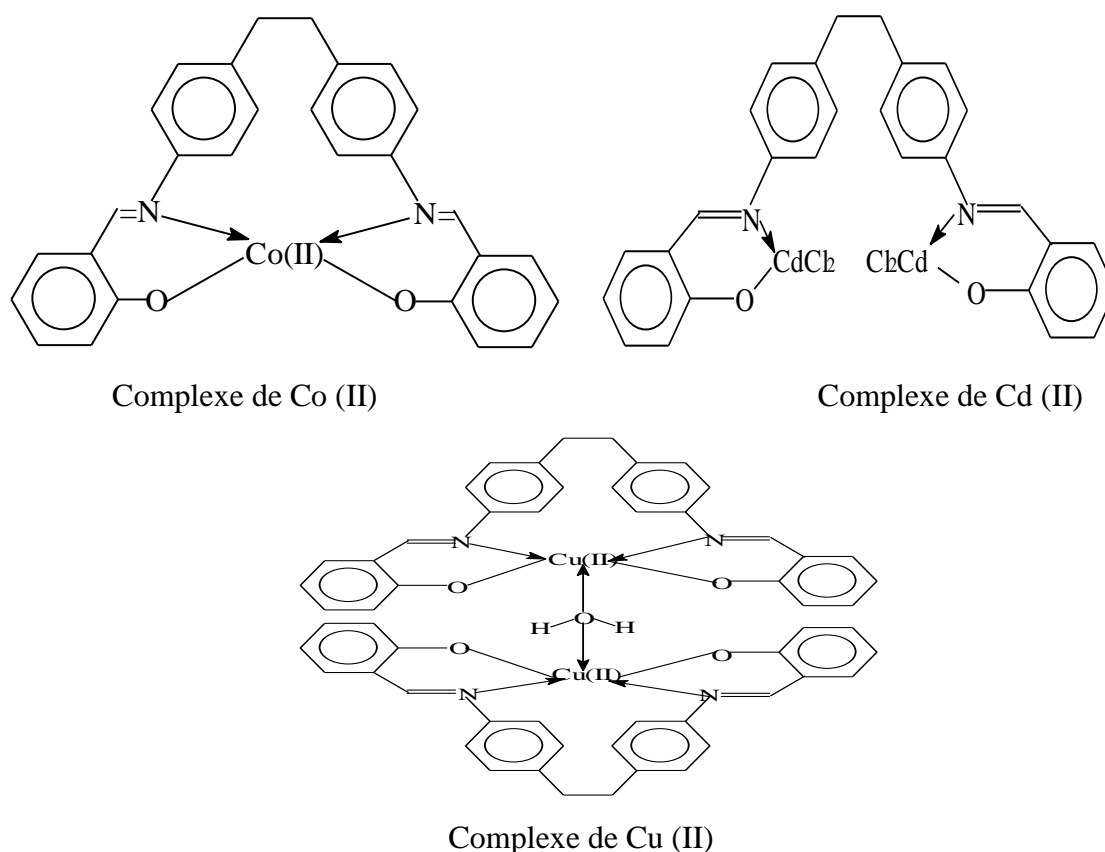


Figure I.4 : Les structures des complexes de Co (II), Cu (II) et Cd (II).

Il est important de présenter aussi les travaux de S. Issaadi et ses collaborateurs [22] qui ont synthétisé un ligand base de Schiff pentadentate mais qui agit comme un ligand tétradentate : le 4,4'-bis (salicyleneimino) diphenyle éther. Ses complexes de Co (II), Cu (II), Zn (II) et de Cd (II) ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques, par DSC et par voltampérométrie cyclique. Dans ces composés, la coordination se produit à travers le groupement phénolique OH partiellement déprotoné et l'atome d'azote de l'imine. Ces nouveaux complexes ont pour structure $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CoCl}_2)_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L})]$ et $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})] \cdot \text{Cl}_2$ respectivement. Les complexes de cuivre (II) et de cadmium (II) sont mononucléaires alors que les complexes de cobalt (II) et de zinc (II) semblent être binucléaires. L'oxydation anodique des complexes de cobalt, de zinc et de cadmium (II) montre un pic seulement attribué à l'oxydation du groupe OH phénolique du ligand, en revanche, le complexe de cuivre s'oxyde en deux étapes à +0.68 et +0.965V/ECS correspondant respectivement aux couples redox Cu (II)/ Cu (III) et Cu (I)/Cu (II).

Notons aussi les travaux de A. Ghames et coll [23] concernant la détermination de la structure cristalline d'une nouvelle base de Schiff: 4,4'- bis (acétylacétone) diphenyl éthane

diimine (H_2L). Ses complexes avec le cobalt (II), nickel (II), cuivre (II) et cadmium (II) ont été caractérisés par l'utilisation des méthodes spectroscopiques telles que l'analyse élémentaire, IR, UV-vis, RMN1H, les rayons X et la voltampérométrie cyclique. Ces complexes ont pour structure : $[CoL](H_2O)_3$, $[(NiCl_2)_2(H_2L)]$, $[CuCl_2(H_2L)]$ et le $[(CdCl_2)(H_2L)]$ respectivement. la coordination se produit à travers le système N_2O_2 , en utilisant plusieurs tautomères. Le complexe de nickel (II) est binucléaire par contre les complexes de Cu(II), Co(II) et Cd(II) sont mononucléaires.

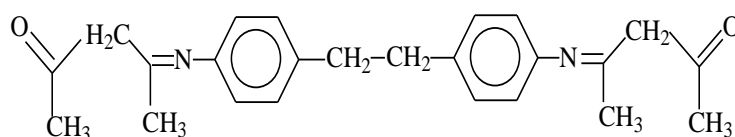


Figure I.5 : Structure du ligand 4,4'-bis (acétylacétone) diphényl éthane) diimine.

On peut citer également le travail de I. Kaabi et coll [24], qui ont synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique base de Schiff tétradenté : le 4,4'-bis (acétylacétonediphényl éther) diimine et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et de Ni (II), suivi d'une étude de leur comportement électrochimique. Ces composés, ont été identifiés à l'aide des méthodes physico-chimiques d'analyse : IR, UV-vis, RMNH¹, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X et la voltampérométrie cyclique en milieu organique (DMF-Bu₄NPF₆ 0.1M) sur électrode de platine. Le complexe de Cu(II) mononucléaire a pour structure $[Cu(\text{ligand})Cl_2]$ tandis que les complexes de Co (II) $[Co(\text{ligand})(CoCl_2)Cl_2]$, Cd (II) $[Cd(\text{ligand})(H_2O)(CdCl_2)]$ et de Ni (II) $[NiCl_2(\text{ligand})NiCl_2]$ forment un dimère.

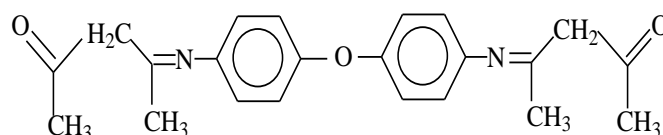


Figure I.6 : Structure du ligand 4,4'-bis (acétylacétone diphényl éther) diimine.

Le travail présenté par I. Kaabi et coll [25] a pour objet la synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff tétradenté: di [(4-phénylimino)4-diéthyl salicylaldéhyde] éther (H_2L) qui est utilisé pour coordonner les complexes de cuivre (II) et de cobalt (II) bi- et mononucléaires $[Cu_2L(Cl, H_2O)]$ et $[Co(H_2L)Cl_2]$ respectivement. En plus de la diffraction des

rayons X de H_2L , ces composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, spectre électronique et RMN^1H . Les voltammogrammes cycliques du ligand H_2L et de ses complexes dans un milieu organique DMF ont été également discutés.

La synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff: 4,4'-bis [4-diéthyl amino salicylaldehyde) diphenyl méthane] diimine (H_2L) obtenu par condensation de 4,4' diamino diphenyl méthane avec 4-diéthylamino salicylaldehyd et de ses complexes de Cu (II), Co (II) et de Cd (II) a été décrite par S. Benabid et coll [26]. Les complexes métalliques ont été caractérisés par analyse élémentaire, UV-Visible, infrarouge, RPE, voltamétrie cyclique et par analyse thermique (DTA-TG). La coordination des ions métalliques avec le ligand se produit à travers le système N_2O_2 . De plus l'analyse thermique indique que le ligand est plus stable que ses complexes métalliques.

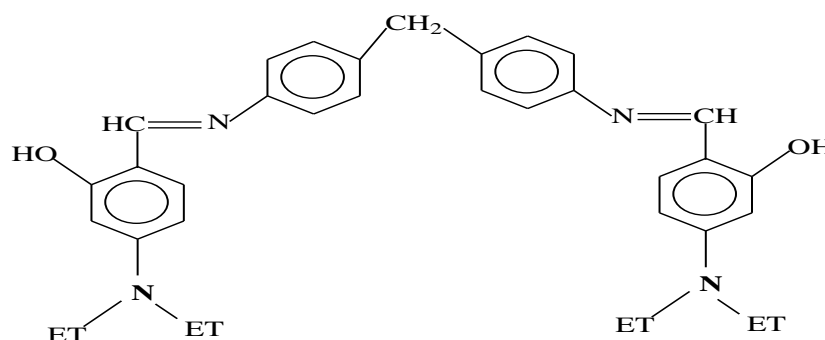


Figure I.7 : Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll.

De nouvelles bases de Schiff asymétriques sont préparées par condensation du salicylaldehyde et du 5-bromosalicylaldehyde avec 2,3-diaminophenol dans l'éthanol absolu dans un rapport molaire 2:1. La structure des complexes $[Mn^{III}CIL]. EtOH$ et $[M^{II}L]$ ou $[M^{II}L].2H_2O$ ($M=Ni$ ou Cu) a été déterminée par spectroscopie de masse, IR, UV-vis et RMN^1H . La voltampérométrie cyclique des ligands dans l'acétonitrile montre des pics irréversibles. Les complexes révèlent principalement des pics de réduction irréversibles pour l'ion $Ni(II)$ à $Ni(0)$ ou pour $Cu(II)$ à $Cu(0)$, alors que la réduction de $Mn(III)$ à $Mn(II)$ peut être considérée comme tout à fait réversible [27].

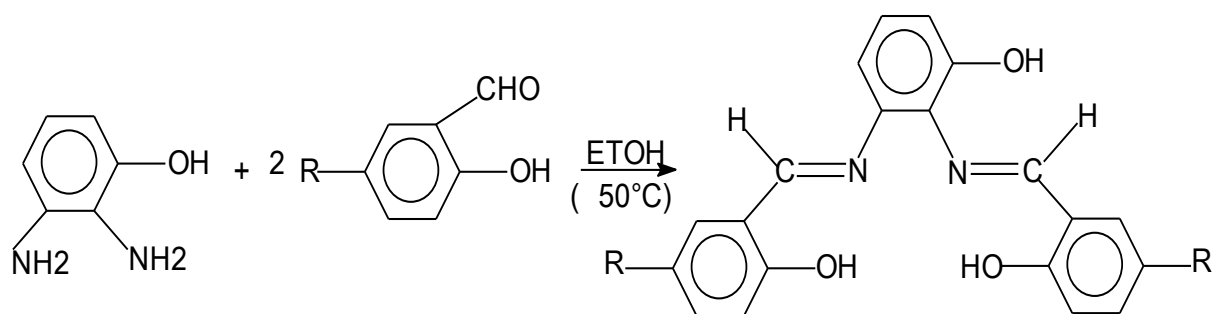


Figure I.8 : Réaction du ligand.

M.M. Ardakani et ses collaborateurs [28] ont synthétisé un nouveau ligand type base de Schiff nommé 4'-4'-bis (thiophènaléméthylène) dianiline par une réaction de condensation entre le 4'-4'-méthylènedianiline et le 2-carboxaldéhyde thiophène et caractérisé par (IR), RMN¹H. Ce ligand est mélangé avec le poly (vinylchloride) (PVC) dans le but de l'utiliser comme membrane pour la détection des cations métalliques tels que le plomb.

Le ligand base de Schiff le N, N'-bis (2- Furan carboxaldimine) (L) est obtenu par condensation de 2- furfuraldéhyde et 3,3'-diaminobenzidine, pour synthétiser les complexes mononucléaires de type, [M (L)] (NO₃)₂ [M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)]. Le ligand (L) et ses complexes métalliques ont été caractérisés par l'analyse élémentaire, la conductance molaire, l'UV-visible, IR, RMN¹H et RMNC¹³, spectroscopie de masse, RPE. Les résultats spectroscopiques ont révélé une géométrie plane carrée pour les complexes avec distorsion dans le complexe de Cu (II) [29].

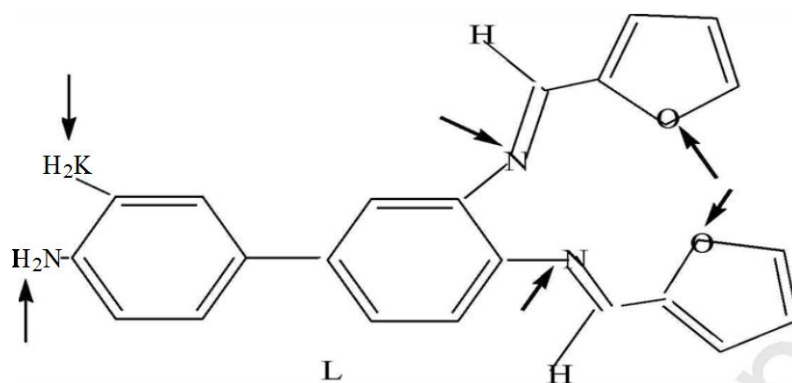


Figure I.9 : Structure du ligand N, N' -bis (2- furancarboxaldimine)

A. Mukherjee et coll [30] ont synthétisé deux complexes de Cu(II) tétraédriques. L'étude du comportement électrochimique montre un couple redox Cu (II) /Cu (I) avec un

potentiel de 0.75 V/ (Ag/AgCl) dans le CH_2Cl_2 pour le premier complexe (1). À température ambiante les complexes de Cu (II) sont plus fluorescents que le ligand.

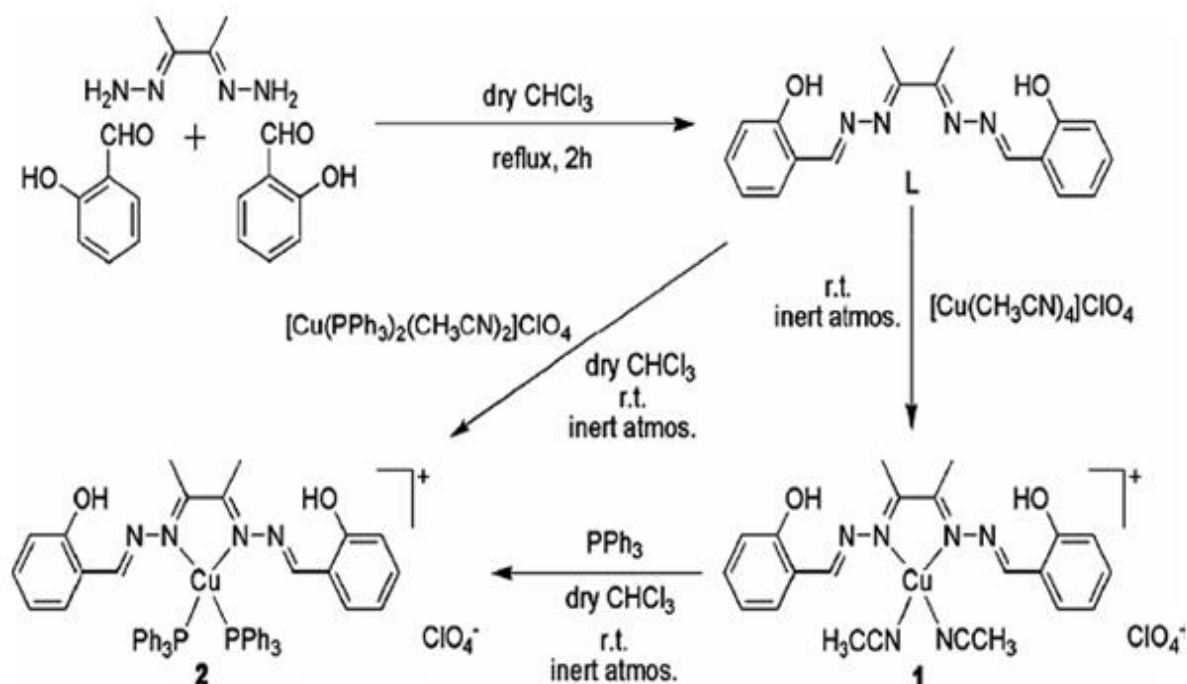


Figure I.10 : Synthèse du ligand L et ses complexes de cuivre (II).

De nouveaux complexes de cuivre (II), nickel (II), fer (III) et de palladium(II) dérivés d'ortho-toluidine ont été synthétisés et caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie IR, UV-visible et mesures thermiques par TG, DTG par ALI.M.ALI et coll [31]. L'effet inhibiteur du N, N'- bis (salicylidene) o-toluidine a été étudié par gravimétrie sur l'aluminium, le cuivre et l'alliage chrome- nickel dans HCl 1M.

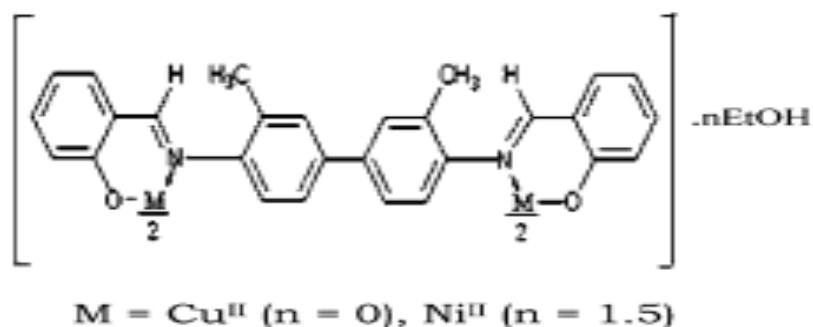


Figure I.11 : structure proposée pour les complexes.

Les nouveaux complexes bases de Schiff binucléaires ont été préparés par réaction de 3,3'-dihydroxybenzidine, de glyoxal / diacétyl et de 2-aminophénol dans un rapport de 1: 2: 2M. Le ligand base de Schiff binucléaire et ses complexes de Cu (II), Ni (II) et VO (II) ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductance molaire, RMN¹H, infrarouge, spectres électroniques, voltampérométrie cyclique, études thermiques, magnétiques et EPR. Les faibles valeurs de conductance molaire des complexes traduisent la nature non électrolytique. Dans les spectres IR, la comparaison du décalage de fréquence des complexes avec le ligand révèle la coordination de l'atome donneur à l'atome de métal. La nature binucléaire des complexes est évaluée à partir de leurs valeurs de susceptibilité magnétique. Les spectres électroniques et EPR des complexes métalliques fournissent des informations sur la géométrie des complexes et sont en bon accord avec la géométrie planaire carrée proposée pour les complexes Cu (II), Ni (II) et pyramidaux carrés pour les complexes VO (II). La modélisation moléculaire a été utilisée pour suggérer la structure des complexes [32].

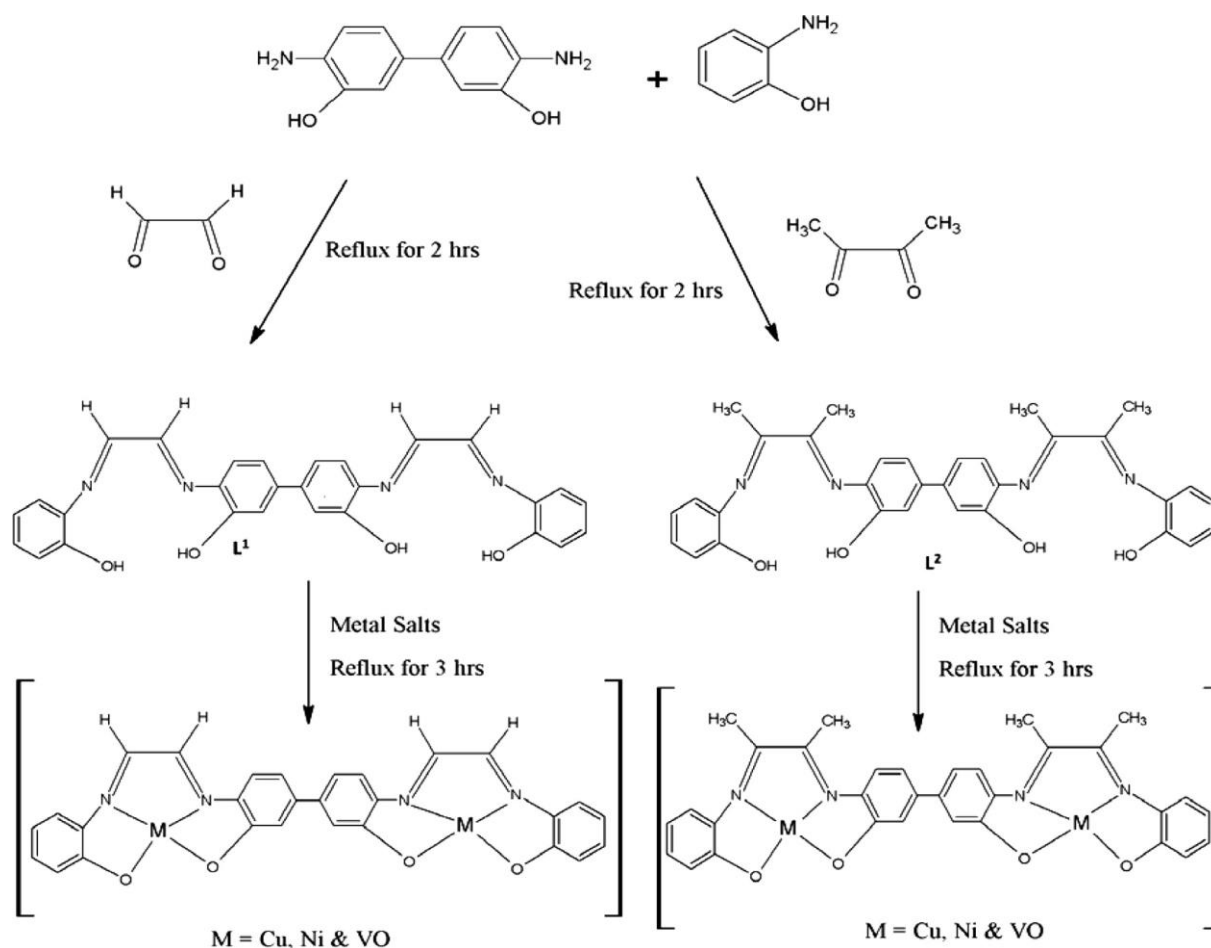


Figure I.12 : Méthode de synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff binucléaires.

Finalement, une base de Schiff de type Salen non symétrique à base de 2-aminobenzylamine et ses métaux Cu (II), Ni (II), Co (II) et Fe (III), ont été synthétisés et leurs structures ont été étudiées par diverses méthodes spectroscopiques. L'électro-polymérisation des complexes métalliques synthétisés a été réalisée sur l'électrode de graphite. Ce procédé a été réalisé par voltamétrie cyclique (CV) dans LiClO₄ / acétonitrile 0.15 M comme milieu d'électrolyte support [33].

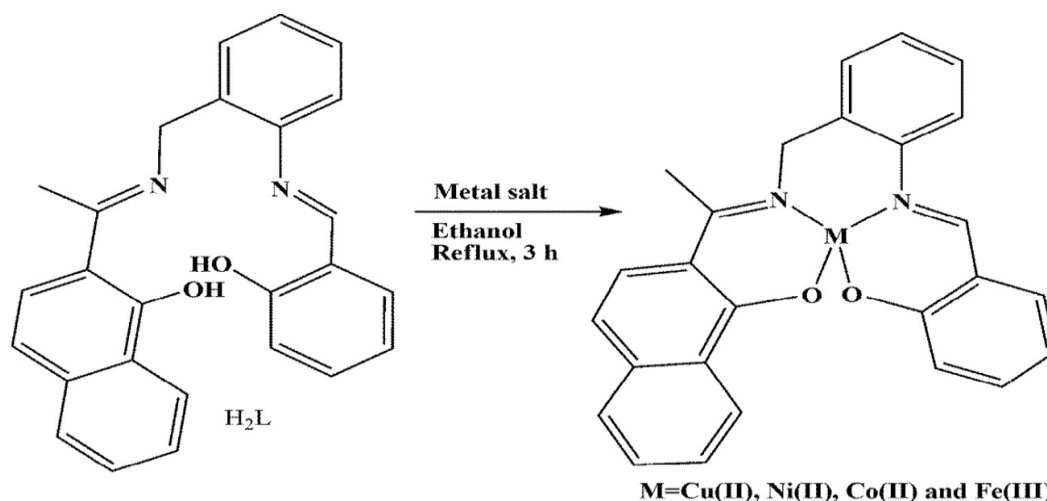


Schéma I.2 : Voie de synthèse des complexes bases de Schiff.

PARTIE 2

I.2.Généralités et rappels bibliographiques sur la corrosion et les inhibiteurs

I.2.1. Définition de la corrosion

Le mot 'corrosion' provient du mot latin 'corrodere' qui signifie 'gnawing to pieces' ou 'rongement en morceaux'.

Au contact d'un environnement extérieur (air, eau, humidité..) les métaux oxydables utilisés à grande échelle dans l'industrie subissent une dégradation sensible des propriétés physicochimiques et esthétiques. C'est le phénomène de corrosion. Actuellement, il n'est guère de domaine d'activité industrielle qui ne soit confronté à ce problème. La corrosion ne concerne pas un domaine isolé des sciences, mais elle fait intervenir plusieurs disciplines telles que les principes de chimie fondamentale, d'électrochimie, de métallurgie, de physique et de thermodynamique. La gamme très vaste des moyens mis en œuvre pour lutter contre la corrosion reflète bien l'ampleur de ce problème et prouve combien la connaissance et la

maitrise des processus physiques et chimiques aux interfaces sont des éléments-clés pour y faire face [34].

La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement où il se trouve. Ce phénomène implique une consommation de matériau ou une dissolution d'un de ses composants. Elle traduit en fait le retour des métaux à leur état thermodynamique le plus stable c'est la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux [35].

I.2.1.a. Différents types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion : Corrosion chimique, électrochimique et bactérienne.

a. Corrosion chimique

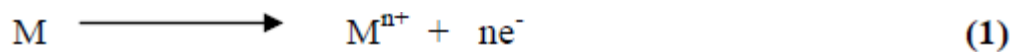
C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500 °C. On distingue deux types de dégradation :

- * La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O₂, S₂, SO₂, H₂O) à haute température.
- * La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na₂SO₄ par exemple).

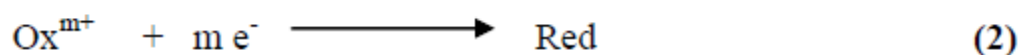
b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [36]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

- * La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [37].



- * La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



c. Corrosion bactérienne

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons [35] :

- *Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.
- *Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits.
- *Création de milieux corrosifs.
- *Croissance et multiplication des micro-organismes avec création des cellules électrochimiques à la surface des métaux.

I.2.1.b. Différentes formes de corrosion

a. Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [38].

b. Corrosion localisée

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés.

b.1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [39].

La Figure I.13 illustre schématiquement un exemple de cette forme de corrosion.

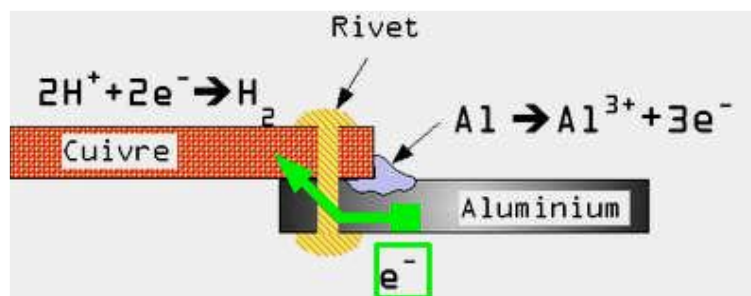


Figure I.13 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

b.2. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de profondeur. La figure .I. 3 présente une piqûre de corrosion provoquée par les chlorures. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [40] ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable. Ce qui laisse à dire que c'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable.



Figure I.14 : Piqûres de corrosion dues aux chlorures.

b.3. Corrosion inter granulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [35].

b.4. Corrosion érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [35].

b.5. Corrosion sous contrainte

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [38]. Une fissuration du métal due à cette forme de corrosion est présentée sur la Figure I.15.

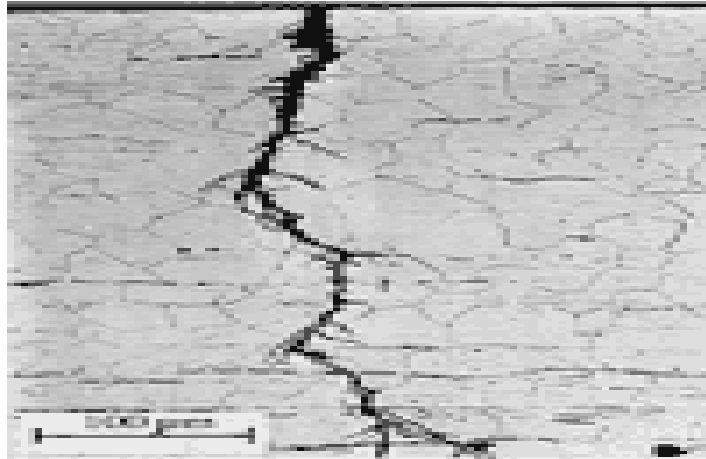


Figure I.15 : Exemple de la corrosion sous contrainte.

b.6. Corrosion caverneuse

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [38].

I.2.1.c. Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [41].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [42].

1. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés [43], pour cela il doit :

- * Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- * Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- * Etre stable aux températures d'utilisation.
- * Etre efficace à faible concentration.

- * Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- * Etre peu onéreux.

2. Classes des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteurs organiques, inhibiteurs inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

3. Nature des inhibiteurs

*Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule (mère) possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit efficacité inhibitrice, ou encore certaines propriétés physique. Les composés organiques qui montrent des propriétés inhibitrices contiennent des atomes d'azote, de soufre ou oxygène, les électrons libres de ces atomes permettent la chimisorption qui dépend de : [44]

- La nature du métal.
- La structure moléculaire de l'inhibiteur.
- La nature chimique du groupe d'amorçage.
- La concentration en inhibiteur.

* Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant ou passivant.

* Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle

OH^- [45,46]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.2.1.d. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie trois types d'inhibiteurs : anodiques, cathodiques et mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (Figure. I.16) [47].

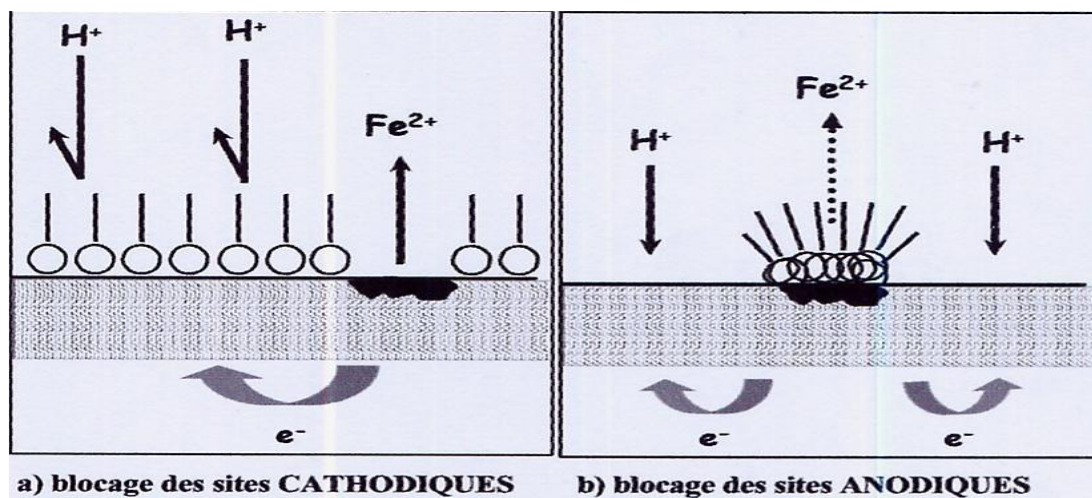


Figure I.16 : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide.

a) cathodique b) anodique.

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation. 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. Suivant leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [48].

I.2.1.e. Mécanismes d'action interfaciale

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel. L'action inhibitrice des composés organiques est liée à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la dissolution au métal.

Ce film doit être formé par l'adsorption de substance organique polaire sur la surface du métal. Plusieurs corps s'adsorbent sur le métal suivant les différentes isothermes d'adsorption : de Langmuir, Temkin et Frumkin [49,50].

$$\theta = \frac{bC_{\text{inh}}}{1+bC_{\text{inh}}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (\text{A})$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (\text{B})$$

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

b : Coefficient d'adsorption

a : Constante d'interaction entre particules adsorbées

k : Constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution

Les inhibiteurs de corrosion sont donneurs d'électrons. Ils s'adsorbent en formant une liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique. Le mode d'adsorption de l'inhibiteur dépend de sa structure [51,52].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption et la chimisorption.

La première appelée aussi adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées; trois types de forces sont à distinguer:

- * Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentés
- * Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique
- * Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,.... L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [53].

b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface du métal, ensuite forme avec celui-ci une liaison chimique (en faisant intervenir les forces de VANDER WAALS).

Les films formés confèrent une bonne protection seulement lorsqu'ils constituent des corps difficilement solubles. Si les corps formés sont solubles alors la concentration s'accélère [54].

I.2.1.f. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

La détermination de l'efficacité inhibitrice (E (%)) est calculée à partir de la relation (01) :

$$E(\%) = ((i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}) / i_{\text{corr}}^0) \cdot 100 \quad (01)$$

i_{corr}^0 et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur [55].

D'après cette relation, on peut calculer l'efficacité inhibitrice (E (%)) de l'inhibiteur en appliquant la relation (2) :

$$E(\%) = ((R_{\text{tinh}} - R_{\text{tHCl}}) / R_{\text{tinh}}) \cdot 100 \quad (02)$$

Dans laquelle R_{tinh} et R_{tHCl} sont des résistances de transfert de charge du cuivre respectivement en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur [56].

I.2.2. Etude bibliographique

Les composés bases de Schiff occupent une place importante dans la chimie de corrosion des métaux, en particulier, les composés qui contiennent dans leur structure des hétéroatomes.

La présence de la fonction amine dans les amino-1, 2,4-triazoles restreint leur utilisation dans certains milieux, par exemple comme pigments anticorrosion dans certaines peintures. La substitution de la fonction amine par un atome d'hydrogène peut être une solution pour généraliser l'utilisation des triazoles. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude physicochimique des 4H-1, 2,4-triazoles ont été développées [57]. Les diverses études effectuées ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'influence de quelques triazoles, substitués par des acides gras (19), sur la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) et H₂SO₄ (0.5M) a été étudiée par QURASHI et coll [58]. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces triazoles sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

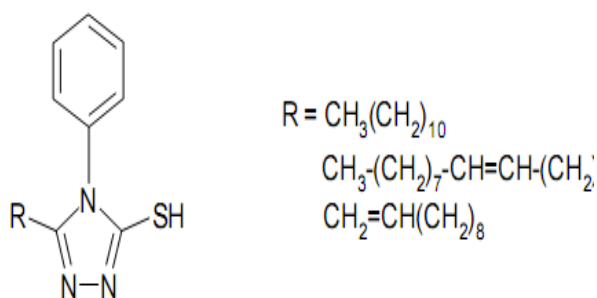


Figure I.17 : Structure chimique des 4H-1, 2,4-triazoles.

H. Ashassi-Sorkhabi et coll. [59] ont étudiés l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M par benzylidene-pyridine-2-yl-amine (a), (4-benzylidene)-pyridine-2-ylamine (b) et (4-chloro-benzylidene)-pyridine-2-yl-amine (c) à 25°C par les mesures électrochimiques et la perte de masse. Les courbes de polarisation indiquent que les composés utilisés sont des inhibiteurs mixtes. Les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et dépend du type de groupes fonctionnels substitués sur le benzène. L'effet de la température sur le comportement de la corrosion en présence de 10^{-2} M d'inhibiteurs a été étudié entre 25-43°C. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés. Ils ont constaté que toutes ces bases de Schiff sont des excellents inhibiteurs.

Stupnisek et coll. [60] ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués sur la corrosion du fer en milieu acide concentré en utilisant des méthodes électrochimiques. La corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de la substitution. Le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré ainsi le meilleur inhibiteur.

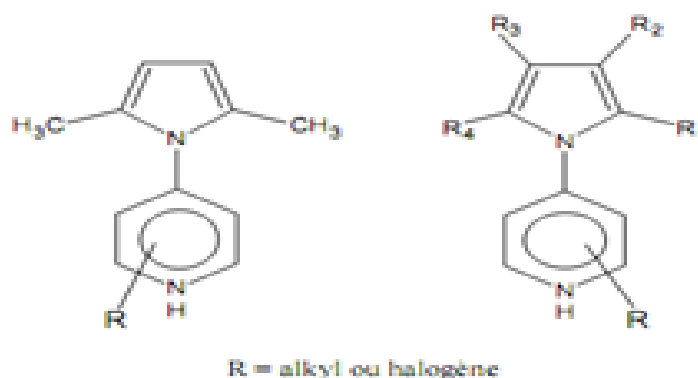


Figure I.18 : Structure des pyrroles substitués.

L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la gravimétrie [61]. Il a été remarqué que ce composé est efficace dans le milieu corrosif étudié.

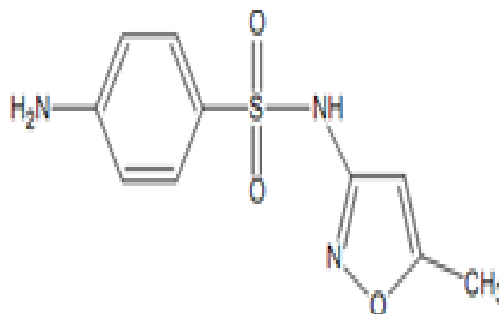


Figure I.19 : Structure de sulphaméthoxazole.

L'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudiée par F.ZUCCHI et coll. [62] dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice. Les substances étudiées: la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4), ont montré de bonnes efficacités inhibitrices avec un rendement variant entre 80 à 90 % dans un domaine de température compris entre 25 et 60 °C.

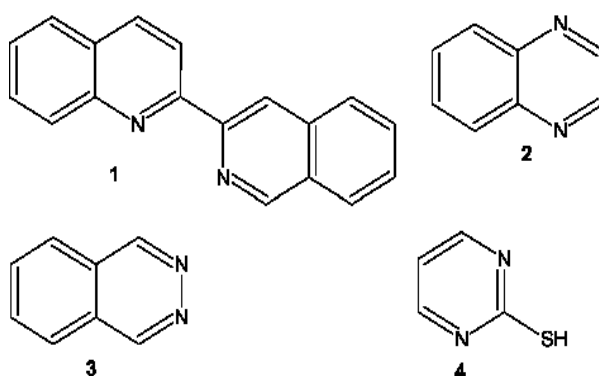


Figure I.20 : Structures moléculaires des composés hétérocycliques.

A. Lgamri et coll. [63] ont étudié l'effet d'une molécule organique synthétisée contenant des hétéroatomes tels que l'azote et le soufre sur la corrosion du fer. Les études électrochimiques des échantillons de fer ont été réalisées dans une solution aérée d'HCl 1M par la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation. Les données électrochimiques enregistrées ont prouvé que la résistance à la corrosion a considérablement

augmenté en présence d'inhibiteur et dépend de sa concentration. Elle agit en même temps sur les processus électrochimiques anodiques et cathodiques. Ces résultats ont été confirmés par les essais d'impédance où ils ont observé que l'effet de l'addition d'inhibiteur se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charge et par une forte réduction de la capacité d'interface. L'efficacité maximale de protection a excédé 94%. Les calculs théoriques indiquent que la protonation est plus facile sur l'emplacement du groupe amine. L'efficacité inhibitrice peut être expliquée par l'adsorption de l'inhibiteur par l'atome d'azote (N) et la formation d'une couche protectrice adhérente à la surface du métal.

M. Behpour et coll. [64] ont étudié par la polarisation potentiodynamique et les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de quatre bases de Schiff dérivées de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à savoir le 4,4'-bis(2-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiimino éther (PPA), le 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyldiiminomethane (BPA), le 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyldiiminophenyl (PA) et le 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyldiiminosulfonyl (PSPA). Les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes. L'efficacité inhibitrice dépend de la nature du substituant et varie selon la séquence PPA > PA > PSPA > BPA. L'adsorption à la surface de l'acier de ces composés obéit à l'isotherme de Langmuir.

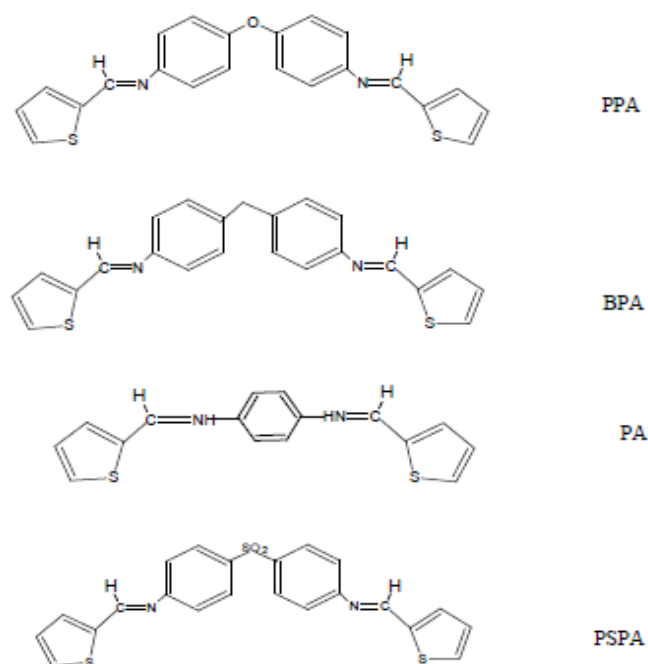


Figure I.21 : Structures de quatre bases de Schiff dérivées de thiophène.

S. Issadi et coll. ont synthétisé et étudié l'effet de nouveaux composés nommés, 4,4'-bis(3-carboxaldehyde thiophene) diphenyl diimino ether (L1), 4,4'-bis(3-carboxaldehyde thiophene) diphenyl diimino ethane (L2) et 4,4'-bis (2- furane carboxaldéhyde) diiminediphenylethane (SB) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier [65] et du cuivre [66] en milieu acide chlorhydrique 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les mesures de polarisation de Tafel. Ces produits se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion. L'adsorption de L1 et L2 sur la surface de l'acier et de SB sur la surface de cuivre suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les deux composés L1 et L2 sont de type mixte (cathodique / anodique) et le composé SB de type anodique. L'efficacité inhibitrice (IE%) augmente avec l'augmentation de la concentration des composés et dépend de leur structure moléculaire. Les calculs de la chimie quantique de SB ont montré que la densité électronique est élevée pour les atomes d'azote et d'oxygène, ce qui facilite l'adsorption de SB sur la surface de cuivre.

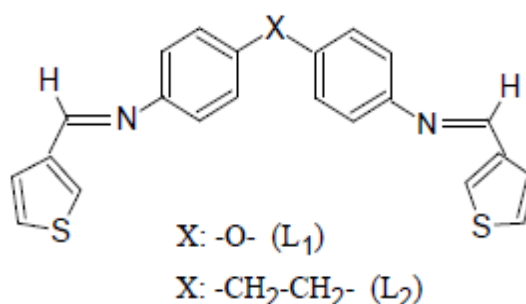


Figure I.22 : Structures des ligands synthétisés par S. Issadi et coll.

Par ailleurs, l'effet d'inhibition de la corrosion des nouveaux composés azométhiniques: $\text{PhN}=\text{N}-\text{C}(\text{COCH}_3)=\text{C}(\text{COCH}_3)\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ {Y = OCH₃(SB₁), CH₃(SB₂), H(SB₃), Br(SB₄)et Cl(SB₅)} sur l'acier XC38 dans HCl 1 M, a été étudié par H. Hamani et coll.[67] en utilisant la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et l'analyse de la chimie quantique. Ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur et les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff agissent comme des inhibiteurs mixtes. L'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir.

D. Daoud et coll. [68] ont synthétisé un nouveau ligand à base de thiophène et son pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux XC52 dans HCl et H₂SO₄ 1M a été évalué en utilisant les techniques de la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la

spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats expérimentaux montrent que ce composé est un inhibiteur de corrosion efficace et la performance inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir. La corrélation entre les calculs de la chimie quantique et l'inhibition de l'efficacité du composé étudié est discutée selon la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle DFT).

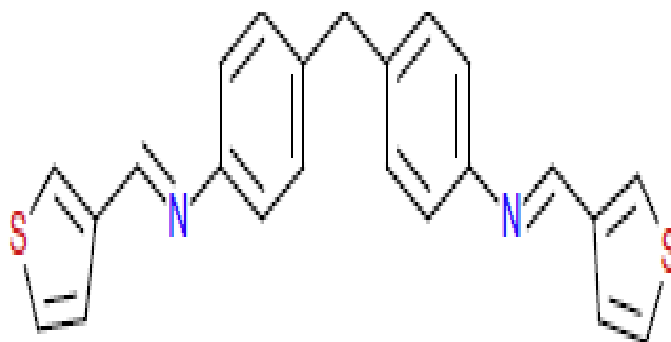


Figure I.23 : Structure du ligand synthétisé par D. Daoud et coll.

La performance d'inhibition d'une nouvelle base de Schiff S-hétérocyclique (SB) et de son amine correspondante (DBTDA) de la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1M a été étudiée à différentes concentrations et températures en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la microscopie à balayage électronique (SEM). Les résultats expérimentaux révèlent que SB et DBTDA sont des inhibiteurs efficaces et de type mixte, et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres chimiques quantiques sont calculés en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La corrélation entre la théorie et les résultats expérimentaux a été discutée [69].

Dans le présent travail, une nouvelle base de Schiff nommée (E) -3 - (((2-amino-4-méthylphényl) imino) méthyl) naphtalène-2-ol (L) a été synthétisée par S. Mouzali et coll. [70]. , caractérisée et testée en tant qu'inhibiteur de corrosion pour L'acier au carbone X48 dans deux milieux agressifs HCl (1M) et H₂SO₄ (0.5M), la performance d'inhibition a été évalué en utilisant la méthode de perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats expérimentaux suggèrent que ce composé est un inhibiteur de corrosion efficace dans les deux milieux acides, et que

l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone X48 suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que E_a , ΔH°_a , ΔS°_a , ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} , ΔG°_{ads} ont été obtenus à partir des courbes de Tafel à différentes températures (25-55 ° C). Ceci confirme que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal est intermédiaire entre physisorption et chimisorption dans les deux milieux. La corrélation entre les résultats théoriques obtenus par la DFT et les résultats expérimentaux a été discutée.

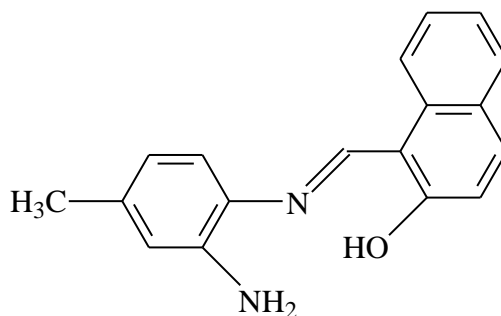


Figure I.24 : Structure du produit synthétisé par S. Mouzali et coll.

Une nouvelle classe de composés bases de Schiff, à savoir le 4,4'-bis (2,4-dihydroxy benzaldéhyde) diphenyl éthane diimine (L1) et le 4,4'-bis (4-diéthylaminosalicylaldehyde) diphenyléthanediiimine (L2) ont été synthétisés et caractérisés par A. Ghames et coll. [71]. En utilisant l'analyse élémentaire, FTIR, RMN¹H et la spectrométrie de masse. L'action d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff sur l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs a été étudiée par la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité de l'inhibition a été comparée à leur amine correspondante. Les résultats obtenus ont montré que L1 et L2 présentent une bonne efficacité inhibitrice qui croit avec l'accroissement de la concentration, atteignant une valeur maximale de 95.33% pour L1 et 94.18% pour L2 à 5×10^{-4} M et diminue avec l'augmentation de la température. Les droites de Tafel montrent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique. L'adsorption de L1 et L2 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les analyses du MEB ont révélé que l'inhibition se produit en raison de l'adsorption des molécules à l'interface métal / solution. Les paramètres quantiques ont été calculés en utilisant la méthode DFT.

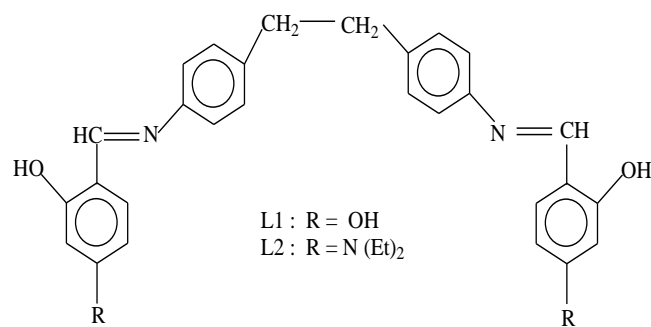


Figure I.25 : Structure des composés synthétisés par A. Ghames et coll.

Références

- [1] Schiff, Ann. Chim. Paris. 131 (1864) 118.
- [2] T. McKee, J. McKee, Biochemistry, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque. 1996.
- [3] Kurt Rublein; the Reaction of Benzaldehyde and Aniline, Organic Instructional Laboratories. (1995).
- [4] C. Spinu, M. Pleniceanu, C. Tigae, Turk. J. Chem. 32 (2008) 487.
- [5] A. Werner, Anorg. Chem. 3 (1893) 267.
- [6] Dominique commeruc catalyse de coordination, Technique de l'ingénieur j. (1990) 1220.
- [7] E. Florentin, André Casalot, André Duruphty. Chimie inorganique, les composés de coordination<<les complexes>>, Hachette supérieur, Paris. (2004).
- [8] J. C. Bünzli, Chimie de coordination, école polytechnique fédérale de lausanne. (2005).
- [9] G. Schwarzenbach, H. Senn et G. Andregg, HELV, Chem. Acta. (1953) 1886.
- [10] S. Yudhvir, Sharina, H. Panday et PavanMathur, polyhedron. 20 (2001) 659.
- [11] A.Ringbom, Complexation in analytical chemistry, John Wiley & sons, 1963 (Trad. M. paris, Les complexes en chimie analytique, Duanod, paris. (1997).
- [12] Microsoft Encarta (2006). Microsoft Corporation. (2005).
- [13] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc, G. Brunow, Tetrahedron. 57 (2001) 371.
- [14] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jard, D. Bauer, Chimie des solutions. (1990) 125.
- [15] V.P. Pfeiffer et T. Tsumaki, J. Prakt. Chem. 84 (1933) 503.
- [16] R. Prabhakaran, V. Krishnan, A. Geetha, H. Bertagnoll, K. Natarajan, Inorg. Chim. Acta. 359 (2006) 1114.
- [17] J. Smmartin, M.R. Bermejo, A. Garia-Deibe, M.M. Carmen Lage, A.J. Costa-Filho, Polyhedron. 19 (2000) 185.
- [18] J. Smmartin, M.R. Bermejo, A.Garia-Deibe, Octaciro-Nascimento, A.J. Costa-filho, Inorg. Chim. Acta. 318 (2001) 153.
- [19] S. Samal, S. Acharya, R.K. DEY, Talanta. 57 (2002) 1075.
- [20] H. Kaypour, R. Sadegh, V. Parish, J. Molecules. 7 (2002) 140.
- [21] D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. A. Khan, G. Bouet. Trans. Met. Chem. 29 (2004) 245.
- [22] S. Issaadi, D. Haffar, T. Douadi, S.Chafaa, D. Séraphin, M. A. Khan, and G. Bouet, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 35 (2005) 875.
- [23] A. Ghames, T. Douadi, Dj. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, Polyhedron. 25 (2006) 3201.
- [24] I. Kaabi, T. Douadi, D. Haffar S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Trans. Met.

- Chem. 31 (2007) 666.
- [25] I.Kaabi, L.Sibous, T.Douadi, S.Chafaa, J. Mol. Struct. 1084 (2015) 216.
- [26] S. Benabid, T. Douadi, H. Debab, F.X. Sauvage, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 42 (2012) 8.
- [27] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, G.M. Bouet and M.A. Khan. Trans. Met. Chem. 31 (2006) 169.
- [28] M.M. Ardakani, M.K. Kashani, M. Salavati-Niasari, A.A. Ensafi. Sen. Actuators, B. 107 (2005) 438.
- [29] M. Shakir, A. Abbasi, A.U.Khan. S.N. Khan, Spectrochemi. Act. Part A: 78 (2011) 2.
- [30] A. Mukherjee, R. Chakrabarty, S. Weng ng, G.K. Patra, Inorg. Chim. Acta. (2009) 1.
- [31] A.M. ALI, A.H. Ahmed, T.A. Mohamed and B.H. Mohamed; Trans. Met. Chem. 32 (2007) 461.
- [32] E. Akila, M. Usharani, S. Ramachandran, P. Jayaseelan, G. Velraj, R. Rajavel, Arabian J. Chem. 10 (2017) S2950.
- [33] D. Çakmak, S. Çakran, S. Yalçinkaya, C. Demetgül, J. Elect. Anal. Chem. 808 (2018) 65.
- [34] Chabha Ben Mouhoub, Thèse de doctorat, université M. Mmammeri de tizi-ouzou. (2015) 28.
- [35] J.J. L'amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin Itée, (1994).
- [36] W. Flick, "Corrosion Inhibition", An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA. (1993).
- [37] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, "Métallurgie générale", partie corrosion, Edit Masson. (1969).
- [38] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", Edit. MC GAW-Hill Book, New York. (1986).
- [39] F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas, "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edit. Paris. (2001) 263.
- [40] G. Beranger et H. Mazille, "Corrosion des métaux et alliages", Edit Hermès Science Publication, Lavoisier Paris. (2002) 211.
- [41] C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère. Corrosion et anticorrosion, Chapitre 13. Lavoisier. Paris. (2002).
- [42] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection. 4 (1) (1965) 79.
- [43] V. Thouard et J. Rochett, "construire avec les bétons" Edit. Moniteur Paris. (2000).
- [44] M.R. Arshadi, M. Lashgari et G.A. Parsafar, Mater. Chem. phys. 86 (2004) 311.
- [45] M. Chritov, A. Popova, Corros. Sci. 46 (2004) 1613.
- [46] A. Almusallam, A.S. AL-Gahtani, Aziz et RasheeduZzafar, "Effect of reinforcement

- corrosion on bond strength", *Construction and Building Mater.* 10 (2) (1996) 123.
- [47] P.S. Mangat, M.S. Elgarf, *Mater. Struct.* 32 (1999) 89.
- [48] Schaschle, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association.
- [49] S. Sharma et R.S. Chandary, *Bull. Elect. Chem.* 16 (2004) 267.
- [50] B.I. ITA, O.E. Offiong et J. Pure, *J. Appl. Sci.* 5 (1999) 497.
- [51] M. Elachouri, M.R. Infante, F. Izquierdo, S. Kertit, H.M. Gouttoya et B. Nciri, *Corros. Sci.* 43 (2001) 19.
- [52] N. E. Hamner, in: C.C. Nathan (Ed.), *Corrosion Inhibitors*, Nace Houston, Texas, USA. (1973).
- [53] F. Bentiss, *Habilitation à diriger des recherches, l'université des sciences et technologies de Lille*, (2006).
- [54] Z. Ait Chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N. Hajjaji, A. Srhiri, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira et A.C. BASTOS, *Corros. Sci.* 47 (2005) 447.
- [55] M. Behpour, S. M. Ghoreishi et M. Salavati-Niasari, *Mat. Chem. Phys.* 107 (2008) 153.
- [56] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2000) 703.
- [57] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 194.
- [58] M. A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Elect. Chem.* 32 (2002) 425.
- [59] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani et D. Seifzadeha. *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 154.
- [60] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac, K. Berkovic, *Corros.* 48 (1992) 924.
- [61] E. E. El-Sherbini, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 223.
- [62] F. Zucchi et G. TrabANELLI, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion, Inhibitors Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S, Sez. V, Suppl. N. 5 (1990) 330.*
- [63] A. Lgamri, H. Abou el Makarim, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries et S. El Hajjaji, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 63.
- [64] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1073.
- [65] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. M Bouet, *Corr. Sci.* 53 (2011) 1484.
- [66] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *App. Surf. Sci.* 316 (2014) 582.
- [67] H. Hamani, T. Douadi, M. AL-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234.
- [68] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50.

- [69] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21.
- [70] S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 11042.
- [71] A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. Ismaily Alaoui, M. Taleb and S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 4867.

CHAPITRE II
METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Nous exposerons dans ce chapitre la description des différentes techniques de caractérisation ainsi que l'appareillage utilisés tout au long de ce travail de thèse. Les méthodes d'analyses physico-chimiques permettent d'identifier les produits synthétisés et d'apporter des informations sur leurs structures. Les techniques électrochimiques sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs et de caractérisation.

II.1. Méthodes d'étude

II.1.1. Méthodes spectroscopiques

II.1.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

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

L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [1].

a. Principe

L'infrarouge est un spectre visible à l'œil humain entre la lumière et les microondes, seule la zone centrale de l'IR dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2.5 μm à 16 μm est habituellement explorée pour les déterminations structurales. Les radiations sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde : $\nu = 1/\lambda$, donc son domaine s'étend entre 4000 et 600 cm^{-1} .

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

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

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} , cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins.

Ce pendant cette région peut être utilisé avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther...

b. application

Cette méthode spectrale est utilisée comme moyen d'identification des composés organiques et d'analyse quantitative.

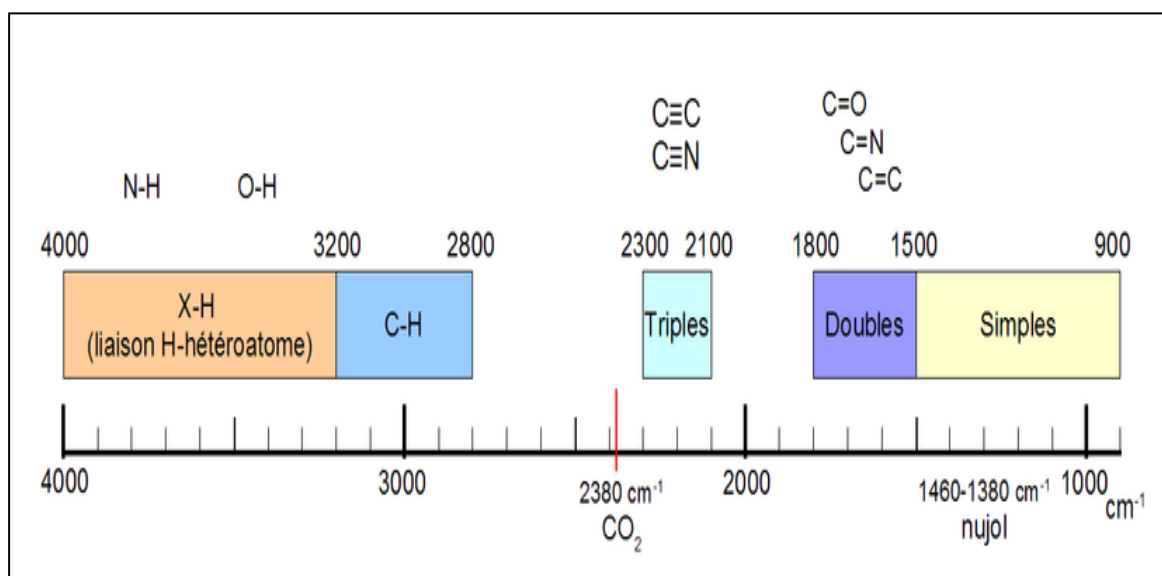
La spectroscopie IR permet d'analyser la matière sous trois états: gazeux, liquide et solide.

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

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

Il est important de savoir que les spectres obtenus à partir de différentes méthodes peuvent présenter de légères différences entre eux en raison des états physiques des échantillons.

Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques



Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

II.1.1.2. Spectrophotométrie Ultra violette (UV visible)

a. Définition

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible est une méthode d'analyse très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Elle permet notamment des applications quantitatives. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations structurales (Analyse qualitative).

b. Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).

Proche-UV : 400 nm - 200 nm

UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

c. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 KJ.mol^{-1}). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons.

Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

d. Analyse quantitative

d.1. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

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

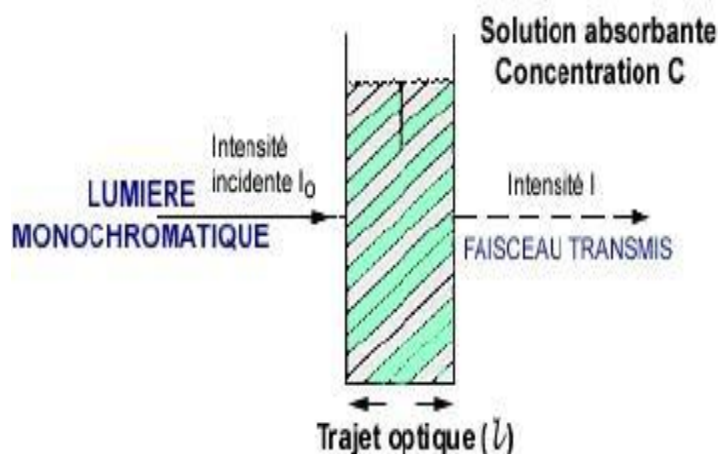


Figure II.1: Méthode d'absorption de la lumière.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-KLC}$$

- * I_0 : Intensité de la lumière incidente
- * I : Intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- * l : Distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- * C : Concentration des espèces absorbantes
- * k : Constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\text{Log}(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$$

- * $\log(I_0/I)$: Absorbance (A)
- * $I/I_0 = T$: Transmission
- * % T : Transmittance
- * ϵ : Coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

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

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

d.2. Validité de la loi de Beer-Lambert

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

Spectrophotomètre :

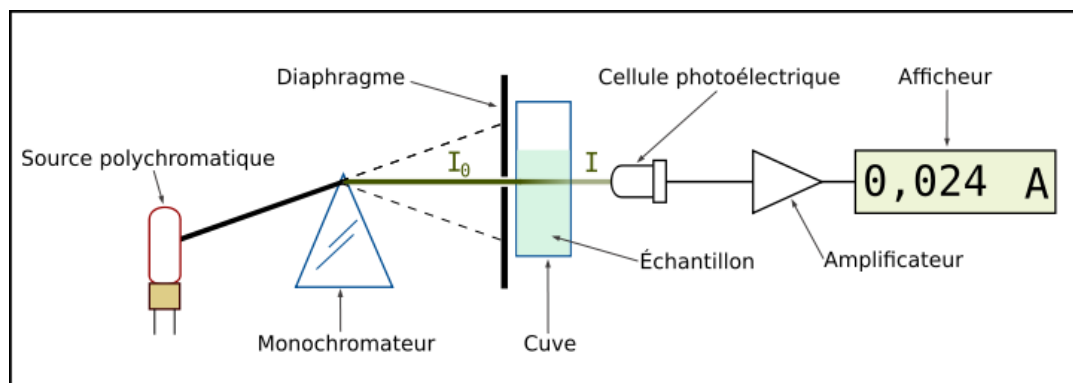


Figure II.2: Schéma de principe du spectrophotomètre UV- visible mono-faisceau.

II.1.1.3. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

a. Principe

La calorimétrie à balayage différentiel est la mesure de la quantité d'énergie (la chaleur) absorbée ou libérée par un échantillon pendant qu'il est chauffé, refroidi, ou tenu à une température constante. Les applications typiques incluent la détermination des propriétés telles que des points de fusion et de la chaleur de la fonte, des températures de transition de verre, études de traitement, de cristallisation et d'identification des formations de phase et d'autres changements de phase. La température ambiante de l'DSC est -170°C à 730°C.

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est la mesure de la perte d'absorption de la chaleur ou de la chaleur d'un échantillon en fonction de la température. Les points de fusion et les transitions de phase des produits pharmaceutiques peuvent être déterminés, aussi bien que la température de la verre-transition (T_g) des polymères. Ces données fournissent des informations au sujet de l'identité, de la qualité, de la pureté et de la stabilité d'une grande variété de matériaux.

b. Application

- Mesure de la chaleur de fusion (à haute fréquence) (ΔH_f).
- Différentiation de polymorphe.
- Détermination de la pureté des composés.
- Compatibilité et étude de la stabilité.
- Détermination des températures de transition de verre (changement de la chaleur spécifique).
- Détermination de la température et de l'entropie des transitions de phase (solide-solide, solide-liquide, liquide-gaz).
- Détermination des enthalpies de réaction.

L' DSC est un outil utilisé pour caractériser des produits pharmaceutiques, des polymères et des produits chimiques organiques. Elle peut être utilisée seule ou en même temps que les autres techniques analytiques.

II.1.1.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN¹H des ligands et des complexes ont été obtenus en utilisant le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et le chloroforme ($CDCl_3$) comme solvants avec un appareil Bruker (300 MHz).

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans les nombreux domaines. Elle concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est la plus performante des techniques

spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Cette technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et de nucléons simultanés non pairs. Les atomes de ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en p.p.m (partie par million) est caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification.

La spectroscopie RMN ne remplace pas, et ne fait pas double usage avec les deux autres techniques (IR et UV) ; au contraire elle apporte des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans la molécule organique. L'ensemble des méthodes spectroscopiques d'analyse, IR, UV et RMN aident à déterminer les structures, même très compliquées. [2].

II.1.2. Méthode chromatographique

II.1.2.1. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince repose essentiellement sur des phénomènes d'absorption. La phase mobile est un solvant (ou mélange de solvants) qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium [3].

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

$$\text{RF} = \frac{d \text{ substance}}{d \text{ solvant.}}$$

Dans la quelle :

dsub: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tâche)

dsol : Distance parcourue par le front du solvant.

Les résultats de cette technique :

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

Elle est pratiquement plus utilisée en toxicologie malgré l'automatisation.

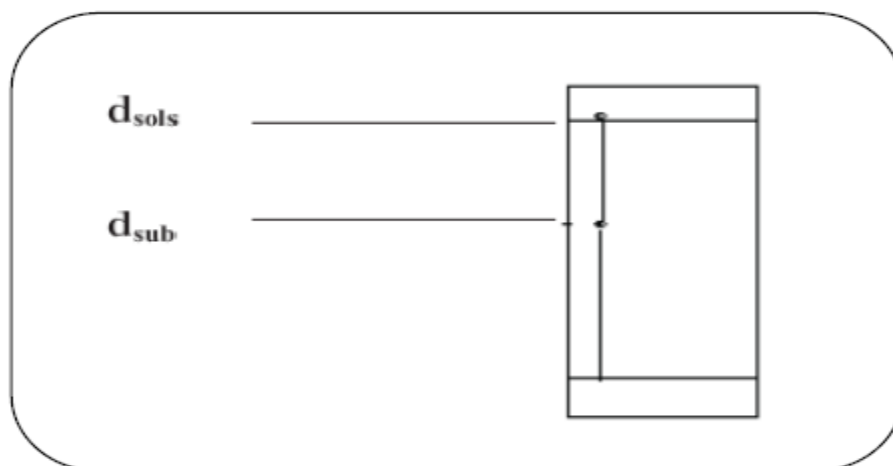
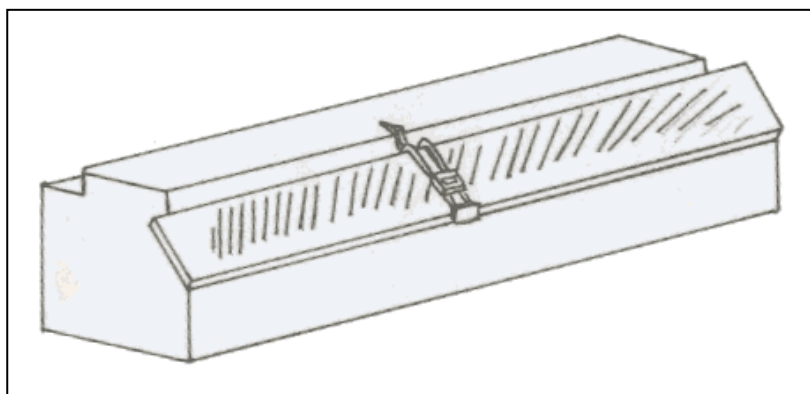


Figure II.3 : plaque de CCM (chromatographie couche mince).

II.1.3. Point de fusion

Le point de fusion est un moyen simple de vérifier la pureté d'un solide. Il est noté T_f . C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique.

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil muni d'une plaque chauffante avec un gradient de température allant de 60 à 260 °C appelé BANC de KOFLER préalablement étalonné.



BANC de KOFLER

II.1.4. Méthodes électrochimiques

II.1.4.1. Voltampérométrie cyclique

a. Principe

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t$$

D'où :

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (v/s).

t : Temps (s).

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représentés par la figure.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : courant des pics anodique et cathodique.

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

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

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

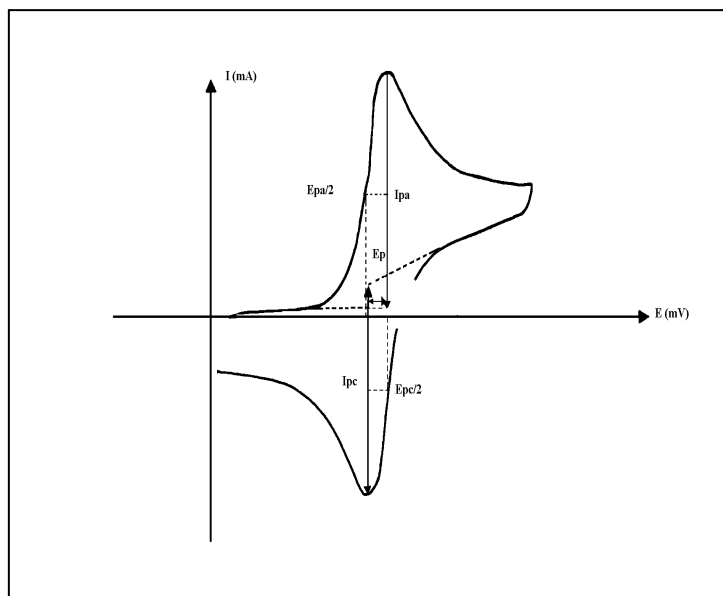


Figure II.4 : L'allure de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

b. Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant au système de simple transfert de charge (sans complication cinétique)

1- Cas de transfert de charge rapide (réversible) [4].

Red-----► OX + ne⁻.

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

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$$

Le potentiel de pic est donné par :

$$K_p = K_p / 2 + 0.029/n \quad (\text{V})$$

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

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059 / n \quad (\text{V}) \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Le rapport des courants anodiques et cathodiques est de :

$$I_{pc} / I_{pa} = 1$$

2- Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible) [5].

Le courant de pic est donné par :

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_s \cdot V^{1/2}$$

3- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible) [6].

L'expression de courant devient :

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n(n\alpha)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}.$$

D'où :

K_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert apparent de la réaction.

D_R : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s).

C_R : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte (mole/cm^3). V : vitesse de balayage (V/s).

A : surface d'électrode (cm^2).

n : Nombre totale d'électron échangés.

I_p : Intensité du courant de pic (A).

c. Critères analytiques

L'étude des variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage [$I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$] peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite implique que la réaction est régie uniquement par diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f[\text{Log}(v)]$ est une droite :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - De pente différente de zéro et égale à $30/n\alpha$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f[\text{Log}(v)]$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide. On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

d. Les avantages de la voltampérométrie cyclique

Parmi les principaux avantages de cette méthode on peut citer :

- l'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faible concentration.
- La possibilité de stopper une réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes.

- La rapidité des mesures.

II.I.4.2. Mesures d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution [7].

* Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. L'analyse en fréquence d'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (Figure II.5), tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [8].

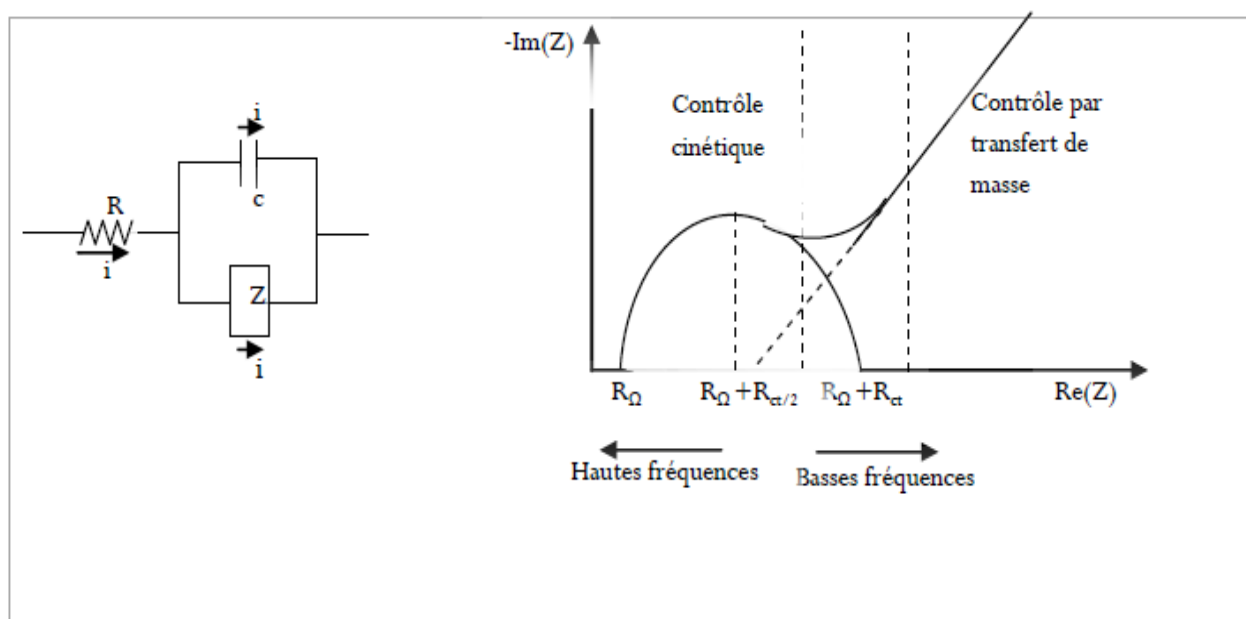


Figure II.5 : (a): Circuit équivalent de Randles.

(b): Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

II.I.4.3. Courbes de polarisation

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de

potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ exprimé en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en V/ECS.

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches (Figure II.6) :

* une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations : $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$ corrosion du métal par exemple

* une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultants des réactions de réduction : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ réduction de l'oxygène dissous par exemple.

Une mesure de la résistance de polarisation (R_p) est effectuée pour différentes durées d'immersion et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

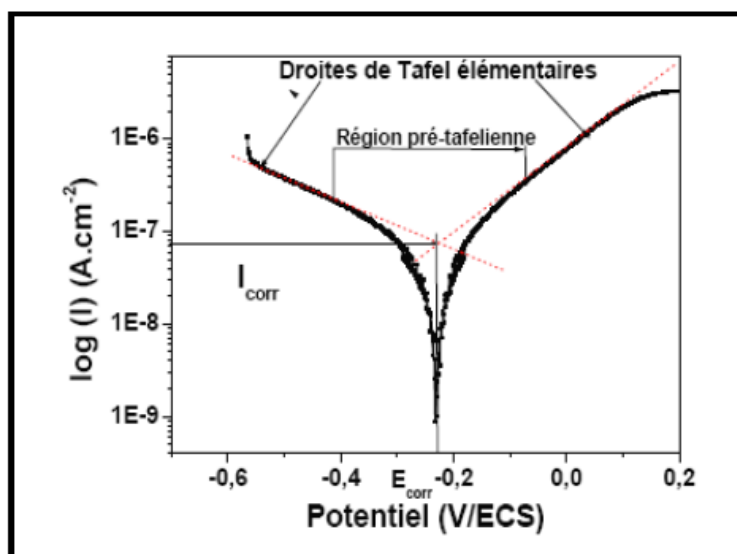


Figure II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.1.4.4. Méthode gravimétrique

Cette méthode relativement d'utilisation simple est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [9], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé t , et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

II.I.4.4.1. Protocoles de la mesure gravimétrique

a. Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

* Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cylindre de surface $8,05818 \text{ cm}^2$.

* Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 100 jusqu'à 4000).

* Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés.

b. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante : $\Delta m = m_0 - m_1$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (V) est déterminée par l'équation suivante : $V = \Delta m / S * t$

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

c. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante : $E\% = (v_{\text{HCl}} - v_{\text{inh}} / v_{\text{HCl}}) * 100$

v_{HCl} et v_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.1.5. Analyse de surface

II.1.5.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

II.1.5.2. La microscopie à force atomique (AFM) [10].

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre (Figure II.7). La troisième dimension est égale au déplacement vertical (z) de la cale piézo-électrique, si la hauteur (h) entre le support fixe du levier et le point de contact est constante. Or h dépend de la déflexion (f) mesurée par le système (photodiode + laser). La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à h constant en asservissant z .

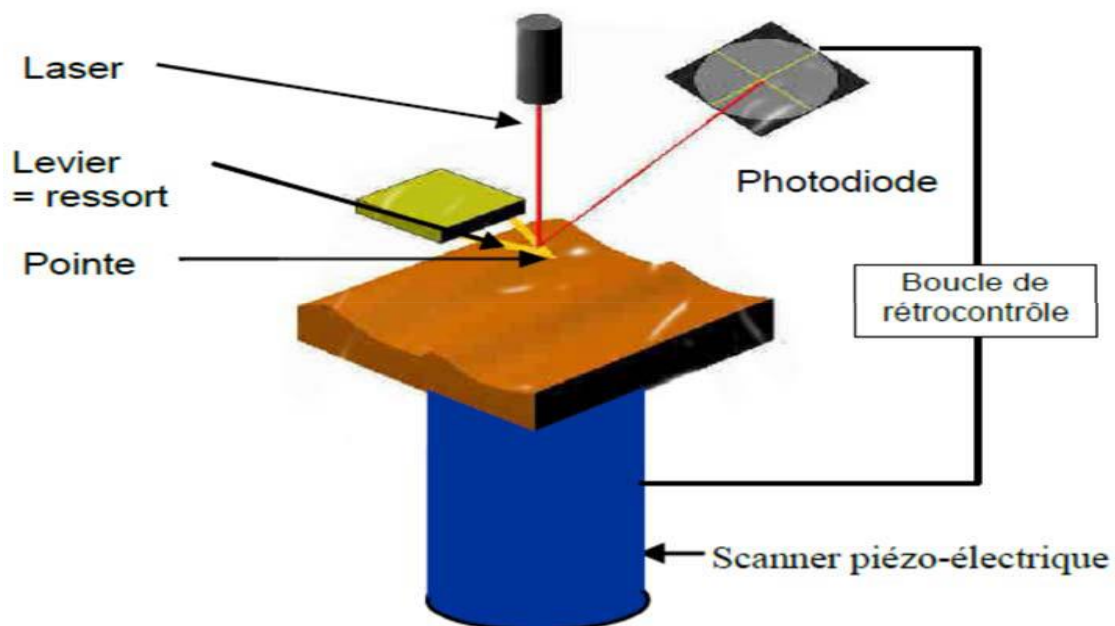


Figure II.7 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

II.2. Techniques expérimentales

II.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge du ligand ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 200mg de KBr) sous une pression de 10 tonnes /cm, les bandes d'absorptions sont données en cm^{-1} .

II.2.2. Spectroscopie ultra- violette (UV vis)

Les spectres ultraviolets (UV-vis) ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICM, relié à un micro-ordinateur version vision 32, avec une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. La concentration des produits $C = 10^{-4}$ mol/L.

II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil DSC 30 Mettler dans la gamme de température allant de 40 à 500°C.

II.2.4. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La pureté des ligands synthétisés et des produits de départ a été contrôlée par CCM en utilisant des plaques en gel de silice avec une révélation des produits utilisant une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6L.

II.2.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil muni d'une plaque chauffante avec un gradient de température allant de 60 à 260°C appelé BANC de KOFLER préalablement étalonné.

II.2.6. L'analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central d'analyse CNRS.

II.2.7. Voltampérométrie cyclique

L'étude des propriétés électrochimiques des ligands et de leurs complexes a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assurée par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électroactif. Cette cellule est munie d'un couvercle à trois électrodes : E_T , E_{aux} , E_{ref} , E_T : électrode de travail, E_{aux} : électrode auxiliaire et E_{ref} : électrode de référence (ECS).

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel est assuré par un potentiostat type Voltalab 32 (Radiometer) assisté par micro-ordinateur constitué des éléments suivants:

- Un potentiostat/galvanostat 100/1A type DEA 332.
- Une interface électrochimique type IMT 101.

- Un voltamaster 2 software.

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchée avec de papier Josef avant chaque manipulation.

II.2.8. Méthode d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et un logiciel Voltamaster 04, la surface de l'électrode de travail est de 0.28 cm^2 . Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. Les mesures d'impédance sont effectuées, après 30 minutes d'immersion en milieu HCl 1M à 25°C , aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz. Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par Voltalab 40.



Figure II.8 : Montage expérimental d'un Voltalab 40.

II.2.9. Méthode des droites de Tafel

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un logiciel d'analyse « Voltalab 4 ».

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine.

L'électrode de travail, est un disque en acier de surface 0.28 cm^2 , l'électrode auxiliaire est en platine, tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS). Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale

à 0.5 mV/s, de -850 mV jusqu'à -250 mV / ECS. Le potentiel de l'électrode de travail (E_T) atteint sa stabilité après 30 mn d'attente ; les mesures peuvent alors être effectuées.

II.2.10. Le pouvoir inhibiteur

Pour les expériences de corrosion, l'électrode de travail est un disque en acier doux de surface 0.28 cm². La gamme de concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻⁴M.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées selon deux catégories : les méthodes stationnaires (courbes de polarisation, les méthodes non stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et la méthode gravimétrique.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (E_T), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ /KCl saturé (ECS) comme électrode de référence.

II.2.11. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JOEL-JSM-7001F- Japan. L'appareil possède deux types de détecteurs pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir une image en contraste chimique. L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie (EDX).

II.2.12. La microscopie à force atomique (AFM)

Les morphologies de surface des échantillons ont été examinées par microscopie à force atomique (MFP 3D, Asylum Research, Oxford Instruments Company).

II.3. Réactifs, solvants et électrolyte

II.3.1. Réactifs

Les réactifs qui ont servi pour les synthèses des ligands bases de Schiff sont :

- 3,3'- diamino benzidine.
- 3,3'-diméthoxybenzidine.
- l'aldéhyde salicylique.
- 2-hydroxy -1-naphtaldéhyde.
- 4,4'- diamino diphényl éther.
- 4,4'- diamino diphényl méthane.
- 4,4'- diamino diphényl sulfide.

Les sels de métaux suivants ont été utilisés pour les synthèses des complexes métalliques:

[(CuCl₂.2H₂O), (CoCl₂.6H₂O), (Ni Cl₂.6H₂O)] sont des produits (98% PROLABO).

- Chlorure de cuivre (II) dihydraté CuCl₂.2H₂O (98% Prolabo).
- Chlorure de cobalt (II) hexahydraté CoCl₂.6H₂O (98% Prolabo).
- Tetra butyl ammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆) (99% Fluka).

II.3.2. Solvants

❖ En synthèse

Les solvants organiques doivent évidemment dissoudre les ingrédients de la synthèse. A cet effet on a utilisé :

- Ethanol (C₂H₅OH 98% Prolabo).
- Toluène (C₆H₅CH₃ 99% Prolabo).
- Dichlorométhane CH₂Cl₂.

❖ En UV-visible et RMN¹H

- Le diméthyl sulfoxyde (DMSO-d₆) et la diméthyl formamide (DMF) (Aldrich 99.9%) ont été les solvants de choix pour les analyses en UV-visible car ce sont des solvants dissociants en raison de leurs constantes diélectriques relativement élevées.
- En RMN on utilise des solvants deutérés permettant de dissoudre les échantillons sans affecter la résolution des signaux détectés ; Le chloroforme deutéré CDCl₃ et le diméthylsulfoxyde (DMSO-d₆) ont été utilisés à cet effet.

❖ En électrochimie

Dans le domaine requis pour l'étude électrochimique, le solvant doit être électroinactif, doit avoir une stabilité thermique et solubiliser les espèces électroactives et le sel support. On a utilisé comme solvant organique le diméthyl formamide (DMF) qui remplit toutes les conditions suivantes :

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

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

II.3.3. Electrolyte support

La présence d'un électrolyte support, sel neutre, entièrement dissocié et présent à une concentration de l'ordre de 100 fois la concentration des espèces électrochimiquement actives, permet d'éliminer la contribution de la migration, le comportement électrochimique du système étudié étant de ce fait entièrement contrôlé par la diffusion.

Son domaine d'électroactivité doit être le plus large possible. Pour ces raisons, nous avons choisi pour l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique en milieu organique le tétrabutyl ammonium hexafluoro phosphate (Bu_4NPF_6).

Le comportement électrochimique de nos produits a été étudié par voltampérométrie cyclique en milieu organique sur électrode de (carbone vitreux (CV) et platine (Pt)). Le domaine de stabilité se situe entre +2000 et -2000 mV/ECS pour le système DMF- Bu_4NPF_6 (0.1M) avec $v = 100$ mV/s, la concentration de toutes les espèces étudiées est de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M.

II.3.4. Solution agressive

La solution agressive utilisée est constituée de l'acide chlorhydrique HCl 37% préparée dans l'eau bi distillée à une concentration 1M

II.3.4.a. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier au carbone X48.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier X48 en pourcentage massique.

Composition chimique	C	Si	Mn	S*	Cr+Ni+Mo
Pourcentage massique	0.45-0.50	≤ 0.40	0.50-0.80	0.015-0.035	≤ 0.63

L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif Sic (grade 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2400 et 4000). Suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et en fin un séchage sous un flux d'air.

II.3.4.b. Solution

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) et de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de 10^{-6} M à 10^{-4} M. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

Références

- [1] R.M. Sil Verstein, G.C. Basler et T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, Editeur Wiley & Sons (1991).
- [2] Chimie organique 3ème édition Mir. Moscou 1977. Traduction Française. p 114.
- [3] Y. Sharma, H. Pandey et Pavan Mathur, Polyhedron. 13 (1994) 3111.
- [4] A. Sevcik, Coll. Czech, Chem. Comm. 13 (1948) 349.
- [5] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Elect. Chem. 59(1955) 494.
- [6] P. Delahay, J. AM. Chem. Soc. 75 (1953) 1190.
- [7] C. Gabrielli. Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques d'ingénieur, traite Analyse et caractérisation, vol. PE 2210 (2002) pp. 121.
- [8] I. Epelboin, M. Keddou et H. Takenouti. J. Appl. Elect. Chem. 2 (1972)71.
- [9] Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, (1983) pp. 495.
- [10] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, France. (2009).

CHAPITRE III

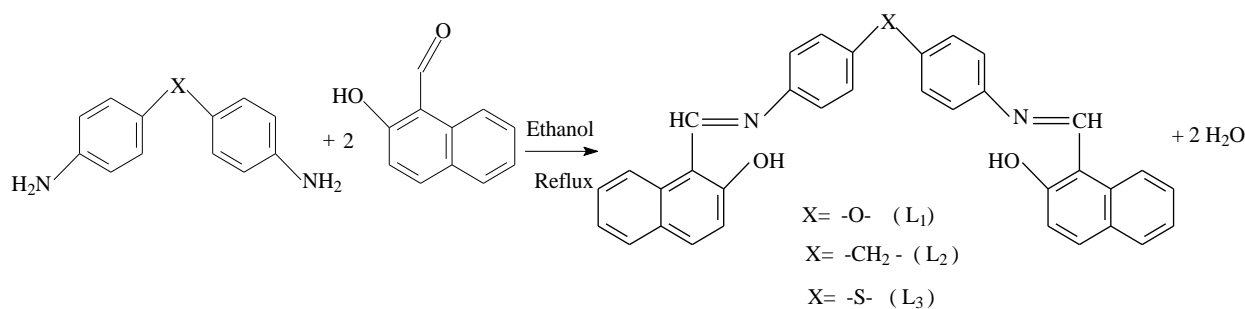
**SYNTHESE ET APPLICATION DES BASES DE
SCHIFF EN TANT QU'INHIBITEURS DE
CORROSION**

III.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique des bases de Schiff

III.1.1.a. Synthèse des bases de Schiff

Pour la synthèse des bases de Schiff nommées 4,4'-bis (2-Hydroxy- 1-naphtaldéhyde imine) diphenyl éther (L₁), 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyl méthane (L₂) et 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenylsulfide (L₃), nous avons choisi le mode opératoire décrit par Yue-Peng Cai et coll. [1], Frédéric Averseng et coll. [2], Pedro E. Aranha et coll. [3] et S. H. Rahaman et coll. [4].

Cette méthode consiste à mettre en contact une diamine aromatique : le 4,4'-diaminodiphényl éther ou 4,4'-diaminodiphényl éthane ou le 4,4'-diaminodiphénylsulfide avec un dérivé carbonylé l'hydroxy naphtaldéhyde dans une solution d'éthanol absolu à chaud et à reflux selon le schéma réactionnel suivant:



L₁: X= -O-; 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyl éther

L₂: X= -CH₂-; 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyl méthane

L₃: X= -S-; 4, 4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyl sulfide

Schéma III.1 : Procédure de la synthèse des composés L₁, L₂ et L₃.

III.1.1.b. Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml, on dissout 1mmole (0,7g) de 4,4'-diamino diphenyle éther ou bien (1g) de 4,4'-diamino diphenyle méthane ou (0,7g) de 4,4'-diaminodiphényl sulfide dans 30 ml d'éthanol (CH₃-CH₂-OH) à reflux et sous agitation pendant 10 min, après solubilité totale, on ajoute goutte à goutte 2 mmoles (1,75g) de (2- hydroxy-1-naphtaldéhyde) dissoutes dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation thermique et à reflux pendant trois heures. Les produits obtenus sous forme d'un précipité solide de couleur jaune sont récupérés par filtration, lavés deux fois avec l'éthanol chaud, séchés sous vide. On récupère les produits avec un rendement de 88,8 % pour L₁, 80,70% pour L₂ et 88,16% pour L₃.

La pureté des bases de Schiff formées a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant le dichlorométhane (CH_2Cl_2) avec une goutte d'éthanol.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge IR, DSC, analyse élémentaire et par RMN¹H et RMN¹³C pour le L₃.

* les produits L₁, L₂ et L₃ obtenus sous forme de poudre ont des points de fusion égale à 172, 257 °C et 228 °C respectivement.

III.1.2. Caractérisation spectroscopique des composés L₁, L₂ et L₃

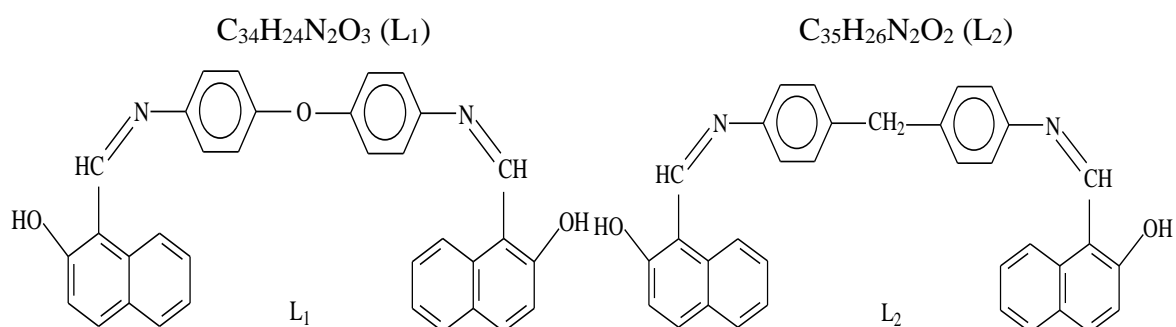
a. Analyse élémentaire

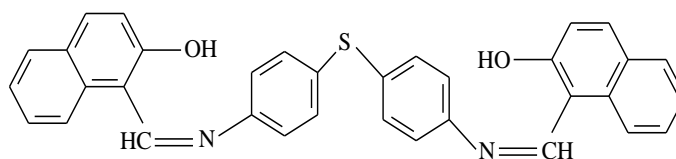
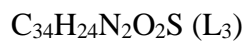
Les résultats de l'analyse élémentaire sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.1: Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N et S) des produits L₁, L₂ et L₃.

Composés	Valeurs trouvées (calculées)			
	C	H	N	S
4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyle éther (L ₁)	79,41 (79,77)	5,01 (5,02)	5,47 (5,64)	/
4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyle méthane (L ₂)	82,74 (82,94)	5,32 (5,34)	5,29 (5,36)	/
4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenylsulfide (L ₃)	78,05 (77,83)	4,67 (4,61)	5,57 (5,33)	5,60 (6,10)

Ces résultats d'analyse nous ont permis de proposer les structures suivantes :





L₃

Figure III.1 : Structures des composés.

b. IR (KBr)

Le tableau suivant résume les bandes caractéristiques d'absorption des spectres infrarouge des composés

Tableau III.2 : Valeurs des bandes d'absorption en cm^{-1} des spectres infrarouge

Composé	ν (OH)	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (C-S-C)	ν (C-H _{aliph})	ν (C-H _{arom})
L ₁	3442	1622	1242	-	2920	3045
L ₂	3445	1626	-	-	2924	3010
L ₃	3450	1625	-	830	2920	3050

c. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

$P_f = 171,59^\circ C$ de L₁

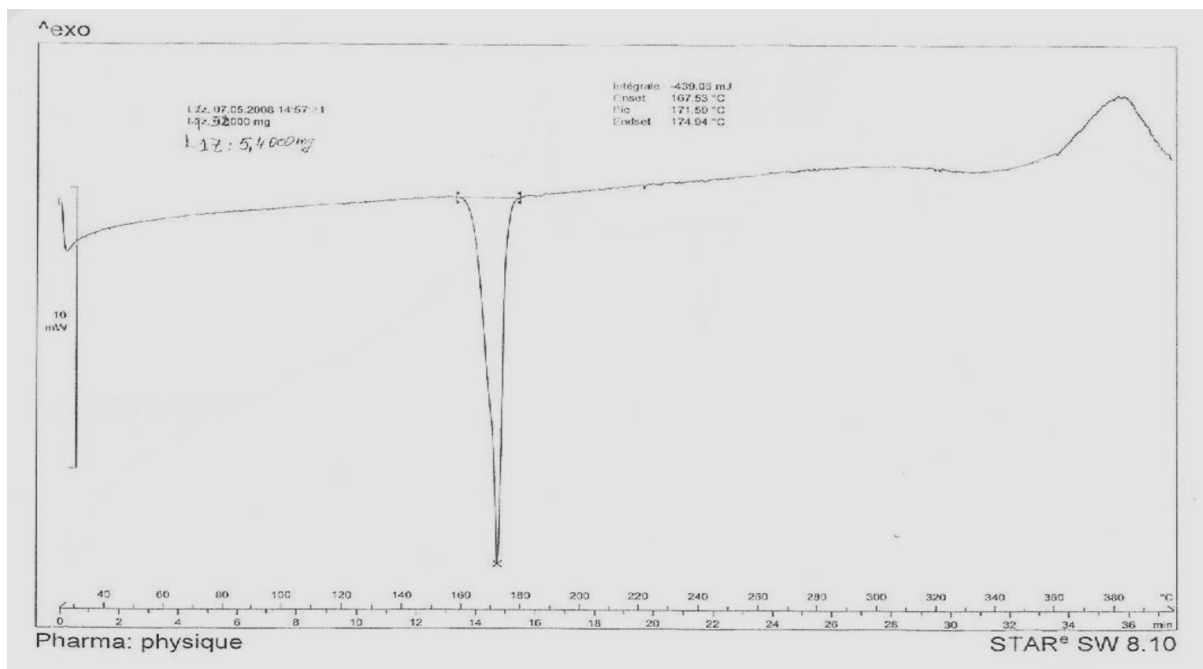


Figure III.2 : Thermogramme de DSC de $C_{34}H_{24}N_2O_3$ (L₁).

$P_f = 256,95^\circ\text{C}$ de L_2

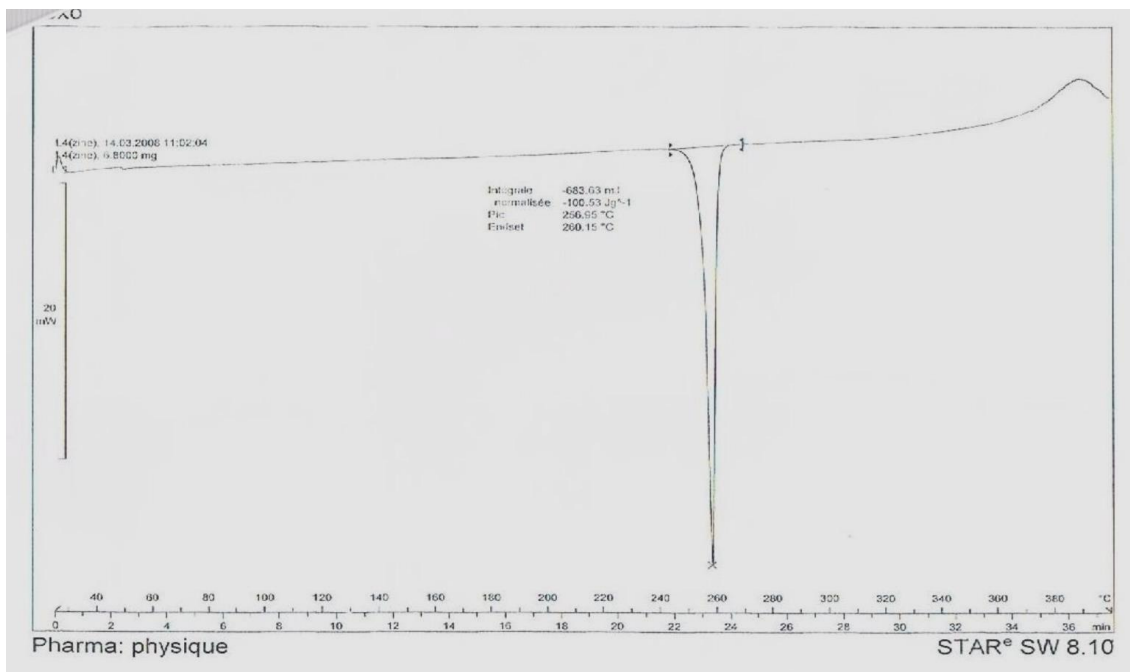


Figure III.3 : Thermogramme de DSC de $C_{35}H_{26}N_2O_2$ (L_2).

d. RMN¹H (DMSO)

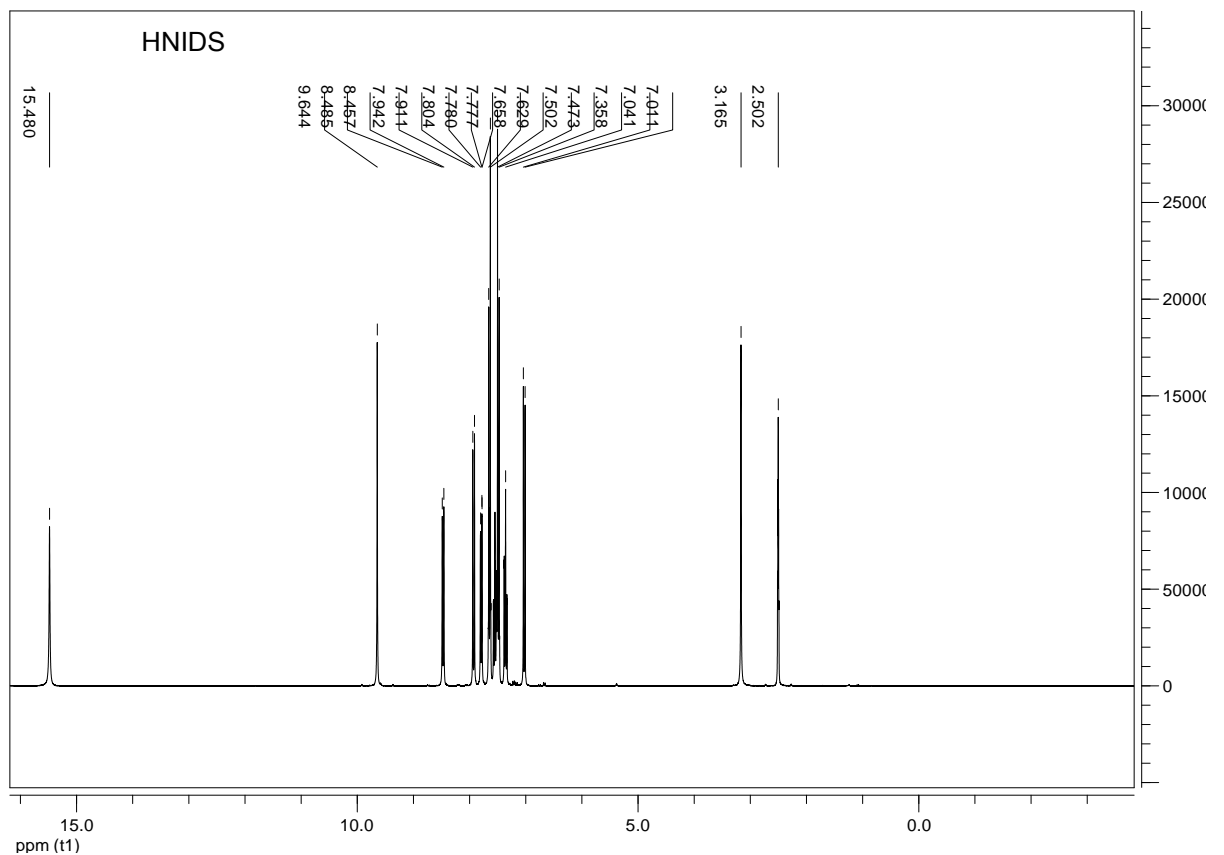
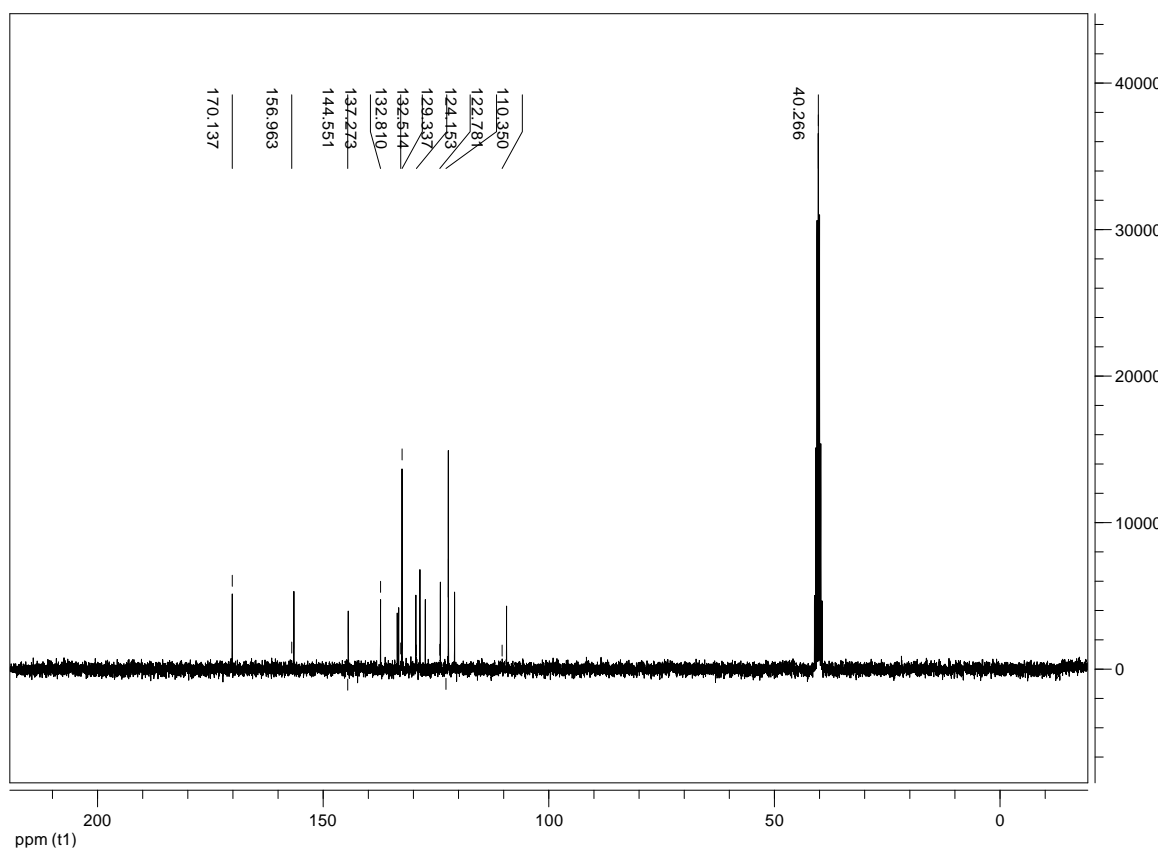


Figure III.4 : Spectre RMN¹H de $C_{34}H_{24}O_2N_2S$ (L_3).

e. RMN¹³C (DMSO)Figure III.5 : Spectre RMN¹³C de C₃₄H₂₄O₂N₂S (L₃).

III.1.3. Discussion des résultats

• Spectroscopie IR

Les spectres d'absorption infrarouge des composés synthétisés L₁, L₂ et L₃ ont été enregistrés dans le domaine de (4000 à 500 cm⁻¹). L'apparition des bandes d'absorption caractéristiques du groupement imine N=C se manifestent à 1622-1626 cm⁻¹ [5,6], on note la présence d'une bande d'absorption de 3440 jusqu'à 3450 cm⁻¹ caractéristique du groupement OH phénolique et la disparition de la bande d'absorption de la fonction (N-H) située entre 3200 et 3500 cm⁻¹. Les bandes de vibrations de valence des liaisons (C-H) aromatiques, (C-H) aliphatiques et (C-N) sont observées respectivement à 3010-3045 cm⁻¹, 2920-2924 cm⁻¹ et à 1248-1310 cm⁻¹. Le pic de la liaison (C-S-C) apparait à 830 cm⁻¹ [7] et de la liaison (C-O-C) de l'éther à 1242 cm⁻¹.

• L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les thermogrammes des produits sont enregistrés entre 25°C et 420°C. Les analyses thermiques des composés L₁ et L₂ montrent un pic exothermique à 171,59 °C pour L₁ attribué

à son point de fusion et un pic exothermique observé à 256,95 °C qui correspond au point de fusion de L₂.

- **Spectre RMN¹H et RMN¹³C**

Le spectre RMN ¹H du composé L₃ montre un singulet à 9,64 (9,68) ppm (Figure III.4), dû aux protons du groupement imine [8-10], un multiplet dans la gamme 7,01-8,48 ppm attribué aux protons aromatiques, et un singulet à 15,48 ppm dû au groupement phénolique. Le spectre RMN ¹³C montre un pic du carbone du groupement imine à 157 ppm, les carbones aromatiques se manifestent à δ = 110-138 ppm et le carbone phénolique à 144 ppm (C-OH) [11] (figure III.5).

III.2. Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique des bases de Schiff

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M sans et avec addition de nouveaux composés bases de Schiff a été évalué en utilisant différentes techniques à savoir: la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2.1. Partie expérimentale

III.2.1.1. Mesures gravimétriques

III.2.1.1.a. Effet de la concentration

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette mesure physique fournira une réponse directe sur la manière dont les environnements de corrosion affectent les échantillons. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6h d'immersion dans HCl 1M, à 25°C. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne effectuée dans les mêmes conditions pour chaque concentration [12]. Elle est donnée par la relation suivante:

$$EI_W(\%) = \left(\frac{V_{corr(HCl)} - V_{(inh)}}{V_{corr(HCl)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Où $V_{corr(HCl)}$ et $V_{(inh)}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé en $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$.

$$v = \frac{\Delta m}{St} \quad (2)$$

Δm : la perte de masse (mg).

S : la surface des pièces en acier sous forme d'un cylindre (cm^2).

t : le temps d'immersion (h).

Tableau III.3 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des composés L₁- L₃ pour la corrosion de l'acier X48 (8,05818cm²) après 6h et 24h d'immersion dans HCl 1M

Temps d'immersion (h)	Composés	C _{inh} (M)	Δm (g)	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI _w %
6	L ₁	blanc	0,073	1,5099	/
		5x10 ⁻⁶	0,039	0,8066	46,58
		7,5x10 ⁻⁶	0,035	0,7239	52,05
		10 ⁻⁵	0,032	0,6619	56,16
		5x10 ⁻⁵	0,028	0,5791	61,64
	L ₂	blanc	0,0585	1,2099	/
		5x10 ⁻⁶	0,0474	0,9803	18,97
		7,5x10 ⁻⁶	0,0348	0,7197	61,50
		10 ⁻⁵	0,0217	0,4488	62,90
		5x10 ⁻⁵	0,0173	0,3516	70,93
	L ₃	blanc	0,0316	0,7129	/
		5x10 ⁻⁶	0,0265	0,5979	16,13
		7,5x10 ⁻⁶	0,0211	0,4760	33,23
		10 ⁻⁵	0,0143	0,3226	54,74
		5x10 ⁻⁵	0,0062	0,1398	80,38
24	L ₁	blanc	0,189	0,9773	/
		5x10 ⁻⁶	0,082	0,4240	56,61
		7,5x10 ⁻⁶	0,076	0,3930	59,78
		10 ⁻⁵	0,072	0,3723	61,90
		5x10 ⁻⁵	0,049	0,2534	74,07
	L ₂	blanc	0,1212	0,6266	/
		5x10 ⁻⁶	0,0697	0,3604	42,48
		7,5x10 ⁻⁶	0,0615	0,3180	49,25
		10 ⁻⁵	0,0419	0,2167	65,42
		5x10 ⁻⁵	0,0270	0,1396	77,72
	L ₃	blanc	0,3071	1,5879	/
		5x10 ⁻⁶	0,06618	0,3422	78,44
		7,5x10 ⁻⁶	0,0582	0,300	81,10
		10 ⁻⁵	0,03971	0,205	87,08
		5x10 ⁻⁵	0,01677	0,086	94,58
	7,5x10 ⁻⁵	0,01019	0,052	96,72	

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que :

La vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur de 61,64 %, 70,93 % et 89,87 % après 6h et 74,07%, 77,72% et 96,72% après 24h d'immersion dans HCl 1M, à une concentration optimale de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ en inhibiteurs L_1 et L_2 et à $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$ en L_3 respectivement [13, 14]. L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier. Cette diminution est probablement due à l'adsorption de ces composés [15] et à la formation d'une couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui diminue la dissolution de ce dernier. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée à la présence des atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal et établir ainsi des liaisons entre eux [16].

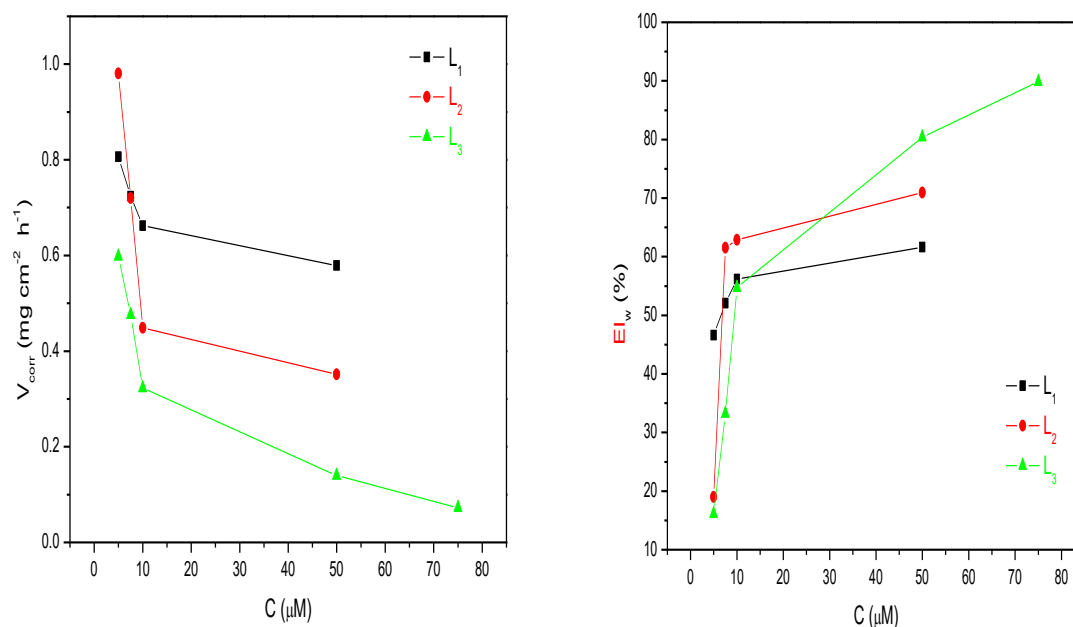


Figure III.6 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteurs.

III.2.1.1.b. Effet du temps d'immersion

Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons tracé les courbes de la variation de la vitesse de corrosion et celle de l'efficacité inhibitrice (figure III.7) en fonction du temps d'immersion pour la concentration $5 \times 10^{-5} \text{M}$ de L_1 et L_2 et $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$ de L_3 où la valeur de l'efficacité est maximale. On remarque qu'en absence d'inhibiteurs, la perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion. On constate par ailleurs, que l'addition des inhibiteurs diminue la perte de masse de l'acier en fonction du temps d'immersion en raison de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la

surface de l'acier qui limite sa dissolution [17]. La variation de l'efficacité inhibitrice $EI_w(\%)$ avec le temps d'immersion est donnée dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de L_1 et L_2 $5 \times 10^{-5} M$ et de L_3 $7,5 \times 10^{-5} M$ pour différents temps d'immersion.

Temps (h)	Composés	Δm (g)	V ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	$EI_w\%$
6	blanc	0,0585	1,2099	/
	L_1	0,028	0,5791	61,64
	L_2	0,0173	0,3516	70,93
	L_3	0,0032	0,0722	89,87
24	blanc	0,1212	0,6266	/
	L_1	0,049	0,2534	74,07
	L_2	0,0270	0,1396	77,72
	L_3	0,0102	0,052	96,72
48	blanc	0,5426	1,4029	/
	L_1	0,3829	0,9900	29,43
	L_2	0,2003	0,5179	63,07
	L_3	0,1154	0,2983	78,73
72	blanc	0,5654	0,9746	/
	L_1	0,4654	0,8021	17,70
	L_2	0,1911	0,3295	67,22
	L_3	0,1767	0,3046	68,94

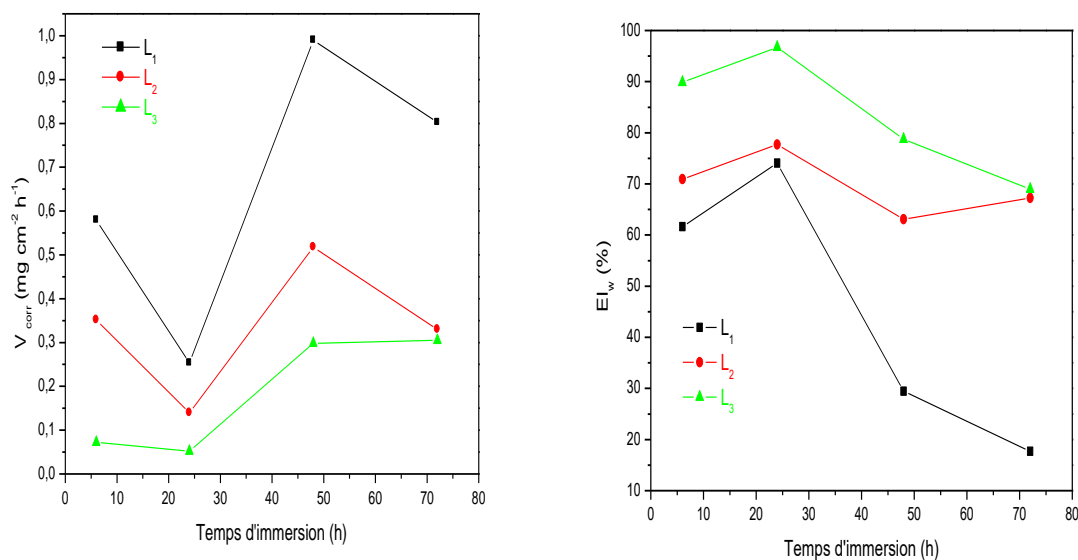


Figure III.7 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.

✓ La comparaison des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice de ces composés contre la corrosion de l'acier X48 diminue avec le temps d'immersion.

✓ le pouvoir inhibiteur du composé L₃ est plus efficace que L₂ et L₁.

A partir des mesures gravimétriques, on peut déduire que l'efficacité inhibitrice des trois composés testés suit l'ordre : L₃ > L₂ > L₁.

III.2.1.2. Mesures Chronopotentiométriques

Avant chaque test électrochimique, les électrodes plongent dans la solution corrosive et les valeurs du potentiel de circuit ouvert (E_{ocp}) sont suivies en fonction du temps, jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint sur la surface. Il était entendu qu'une période d'exposition de 30 minutes est suffisante pour atteindre des conditions d'interface stables. Le potentiel se stabilise après 400 s d'immersion pour tous les essais.

D'après les tracés des courbes E_{OCP} = f (t) pour une électrode d'acier au carbone X48 immergée dans une solution HCl 1M sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur, on remarque que le potentiel initial a été déplacé vers des valeurs plus négatives quand la concentration d'inhibiteur augmente [18,19]. Ceci peut être attribué à l'adsorption des molécules de L₁, L₂ et L₃ sur les sites de corrosion de la surface métallique.

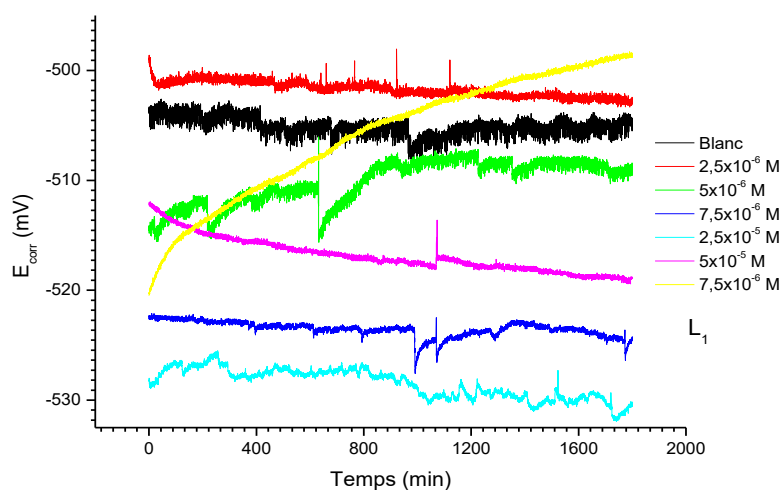


Figure III.8 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L₁.

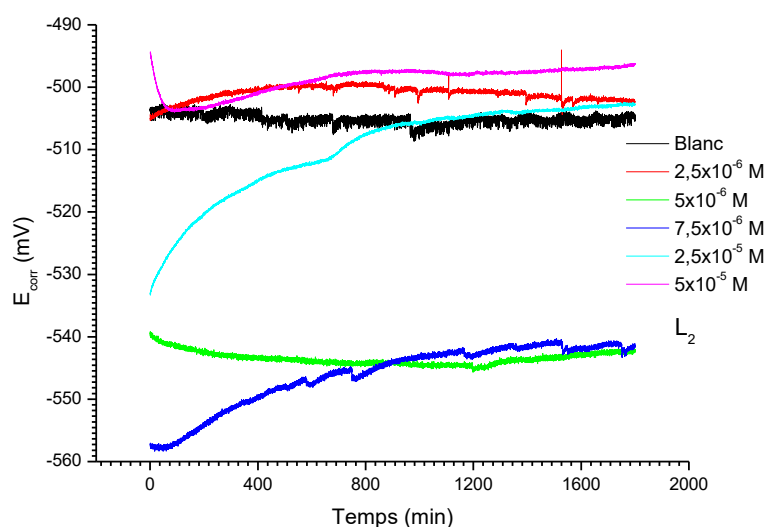


Figure III. 9 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L₂.

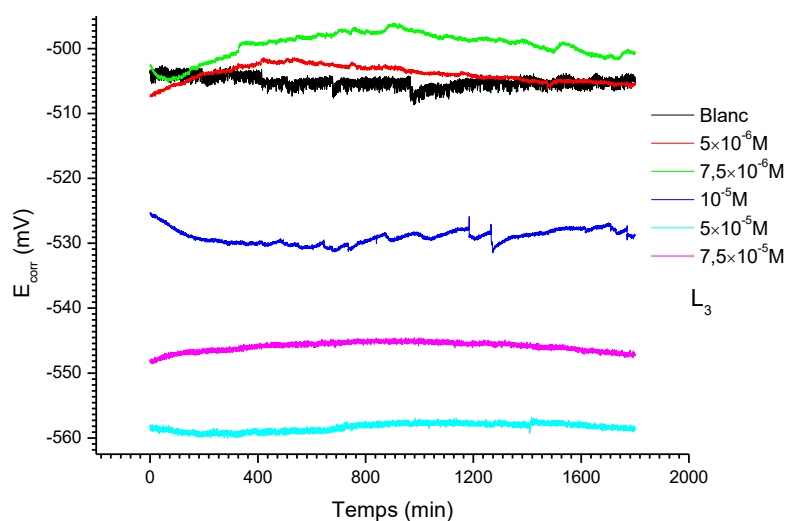


Figure III.10 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en L₃.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -505 mV.s^{-1} est atteinte après 30 minutes d'immersion. Lorsque les essais sont effectués en présence d'inhibiteur, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. Ceci suggère que la cinétique de la

réaction anodique de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M a été plus fortement affectée en présence d'inhibiteur. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice.

III.2.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 1M sont représentées sur les (figures III.11, III.12 et III.13). Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de ces composés se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques (β_c et β_a) et l'efficacité d'inhibition $EI_p(\%)$ pour différentes concentrations des composés L_1 , L_2 et L_3 en milieu HCl 1M sont reportées sur le tableau III.5. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit : [20,21]

$$EI_p(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (4)$$

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

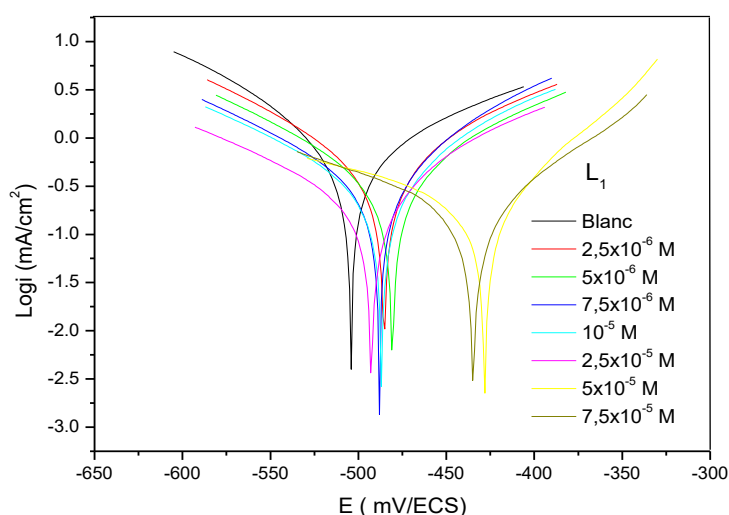


Figure III.11 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en L_1 .

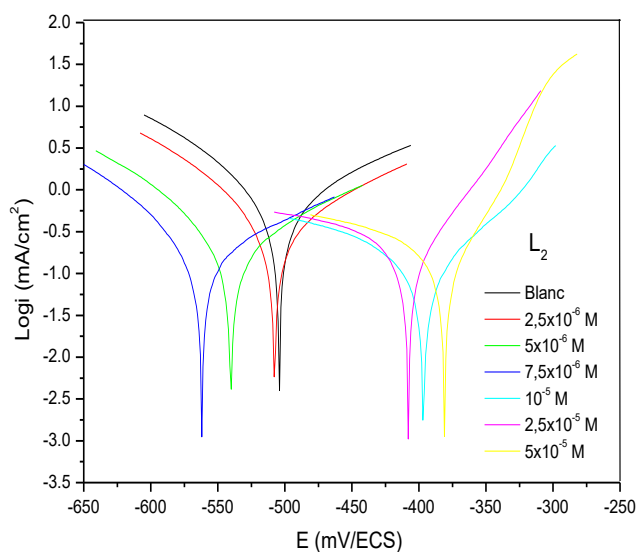


Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en L_2 .

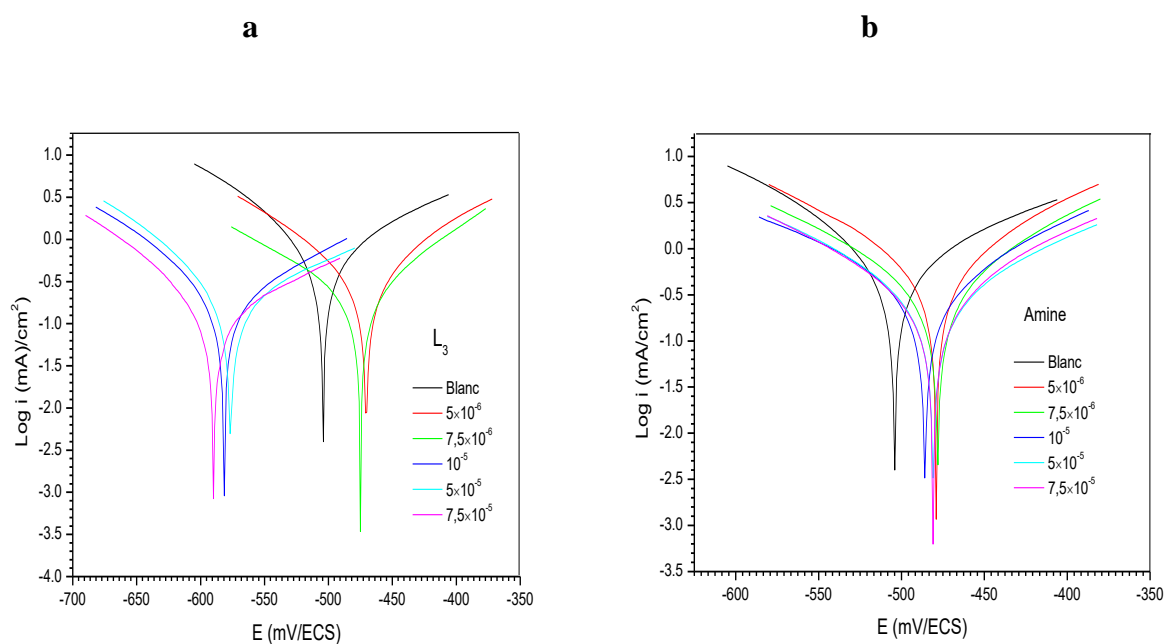


Figure III.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (a) : L_3 et (b) : son amine correspondante.

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations en L₁, L₂ et L₃ obtenus à partir des courbes de polarisation.

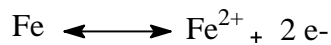
Composés	C _{inh} (M)	-E _{corr} (mV/ECS)	-βc (mV/dec)	βa (mV/dec)	R _p (Ωcm ²)	i _{corr} (inh) (mA/cm ²)	EI _p (%)	θ
L ₁	Blanc	505	86,9	133,7	30,91	0,6509	-	-
	2,5x10 ⁻⁶	503	109,5	106,3	41,92	0,4902	24,68	0,25
	5x10 ⁻⁶	509	114,5	101,7	54,17	0,3708	43,03	0,43
	7,5x10 ⁻⁶	524,5	116,6	82,6	54,42	0,3428	47,33	0,47
	10 ⁻⁵	503	118,9	86,3	63,47	0,3045	53,21	0,53
	2,5x10 ⁻⁵	530,5	128,4	89,1	86,45	0,2158	66,84	0,67
	5x10 ⁻⁵	509	164,7	67,2	95,73	0,1738	73,29	0,73
	7,5x10 ⁻⁵	498	156,9	86,6	112,8	0,1662	74,46	0,74
	10 ⁻⁴	494	131,4	73,9	71,17	0,2193	66,30	0,66
L ₂	2,5x10 ⁻⁶	502	82,2	122,5	53,39	0,3265	49,83	0,50
	5x10 ⁻⁶	542	89,9	141,4	88,48	0,2301	64,64	0,64
	7,5x10 ⁻⁶	541	87,3	169,7	104,8	0,2079	68,05	0,68
	10 ⁻⁵	525	77,4	131,8	149,8	0,1267	80,53	0,80
	2,5x10 ⁻⁵	502,7	81,9	48,3	156,09	0,1119	82,80	0,83
	5x10 ⁻⁵	496	62,7	37,7	169,5	0,0765	88,24	0,88
	7,5x10 ⁻⁵	500	87,7	48,8	91,96	0,1153	82,28	0,82
L ₃	5x10 ⁻⁶	505,5	111,8	110	55,06	0,4114	37,03	0,37
	7,5x10 ⁻⁶	500	118,4	88,8	85,63	0,1979	69,71	0,69
	10 ⁻⁵	528,8	79,8	118,6	99,01	0,1616	75,26	0,75
	5x10 ⁻⁵	558,5	73,5	105,9	102,6	0,1536	76,49	0,76
	7,5x10 ⁻⁵	554	88,6	156,6	143,02	0,1084	83,40	0,83
	10 ⁻⁴	525	152,1	92,1	149,28	0,1267	80,60	0,80
Amine de L ₃	5x10 ⁻⁶	504	109,6	102,3	34,47	0,5964	08,72	0,09
	7,5x10 ⁻⁶	508	117,5	103,1	56,25	0,4052	37,98	0,38
	10 ⁻⁵	507	126	115,6	63,08	0,3667	43,87	0,44
	5x10 ⁻⁵	503,3	113,7	126	75,83	0,3038	53,50	0,53
	7,5x10 ⁻⁵	509,7	109,6	107,4	76,17	0,2800	57,14	0,57
	10 ⁻⁴	509	75,9	118,5	53,39	0,3156	51,69	0,51

A partir de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les courbes de polarisation cathodique et anodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.



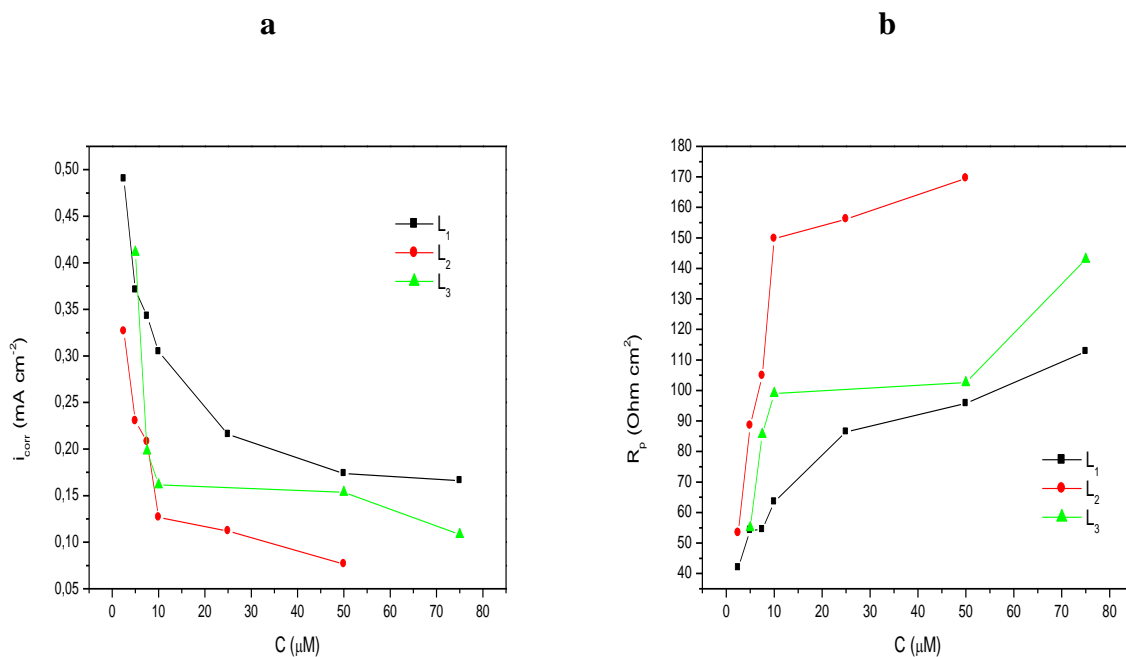
- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [22].



On observe sur les figures III.11-III.13 que la formation de couches affecte à la fois la dissolution anodique du fer et la réaction de réduction cathodique de l'hydronium. Les pentes cathodiques et anodiques diminuent avec la concentration accrue d'inhibiteur [23].

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte de ces derniers [24-26] avec toutefois une légère tendance anodique.

-Le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 74,46%, 83,40% à $7,5 \times 10^{-5}\text{M}$ pour L_1 et L_3 et 88,24% à $5 \times 10^{-5}\text{M}$ pour L_2 respectivement (figure III.14. c) [27]. Notons que l'inhibiteur L_2 est plus efficace que L_3 et L_1 par polarisation potentiodynamique.



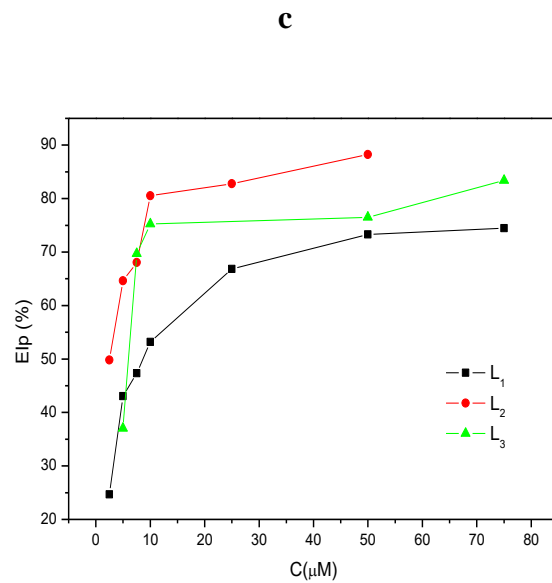


Figure III.14 : L'influence de la concentration de l'inhibiteur (L₁, L₂ et L₃) sur la variation de
(a) : densité de courant de corrosion, **(b)** : résistance de polarisation
(c) : efficacité inhibitrice de l'acier X48 obtenue à partir des courbes de polarisation.

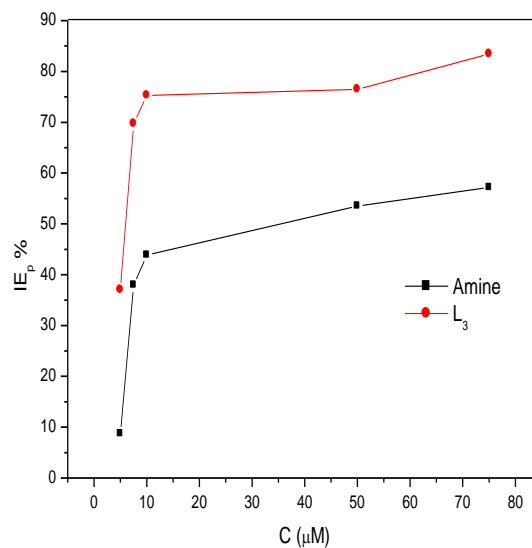


Figure III.15 : L'influence de la concentration d'inhibiteur L₃ et son amine sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone, obtenue par les courbes de polarisation.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que:

*Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur indiquant la formation d'une couche protectrice par les molécules d'inhibiteurs [28].

*L'addition des composés organiques étudiés au milieu corrosif provoque un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs négatives et positives confirmant le caractère mixte de nos inhibiteurs [29].

*La résistance de polarisation de l'acier au carbone X48 croît lorsque la teneur de l'inhibiteur dans le milieu agressif augmente.

-L'efficacité inhibitrice (EI_p %) augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre 88,24% à $5 \times 10^{-5} \text{M}$ pour L_2 , 83,40% et 74,46% à $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$ pour L_3 et L_1 respectivement (figure III.14).

- l'efficacité inhibitrice du composé L_3 est supérieure à celle de son amine (figure III.15) [30].

III.2.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'impédance fournit des informations sur le comportement résistif et capacitif à l'interface et permet d'évaluer les performances des composés testés en tant qu'inhibiteurs possibles de la corrosion des métaux [31].

Les mesures d'impédances ont été effectuées en milieu acide chlorhydrique 1M. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz. Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge (figures III.16-III.8). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent, à l'efficacité inhibitrice des composés étudiés dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance à hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale $f(-Zi_{\text{max}})$ à partir de l'équation:

$$C_{dl} = \left(\frac{1}{2\pi f(-Zi_{\text{max}})} \right) \times \frac{1}{R_{ct}} \quad (5)$$

L'efficacité inhibitrice de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [32]:

$$EI_R(\%) = \left(\frac{R_{ct(\text{inh})} - R_{ct}}{R_{ct(\text{inh})}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Où R_{ct} et $R_{ct(inh)}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur.

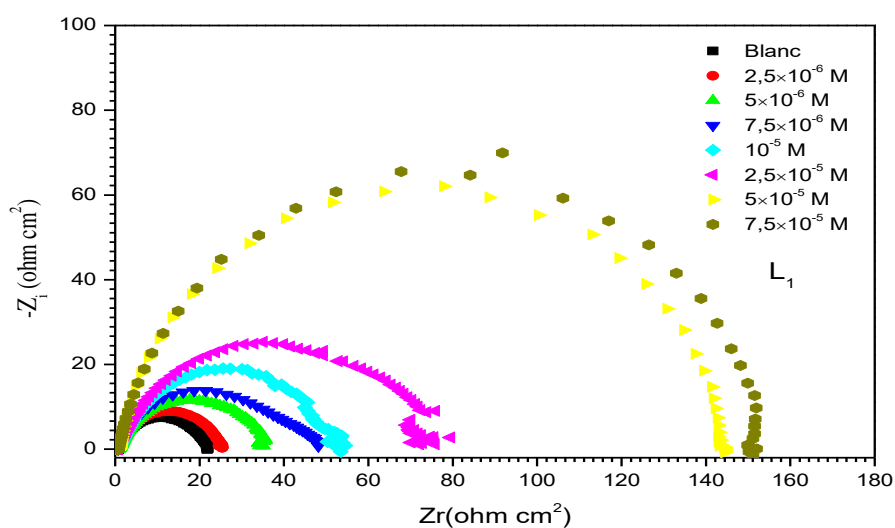


Figure III.16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier X48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur L_1 à 25°C.

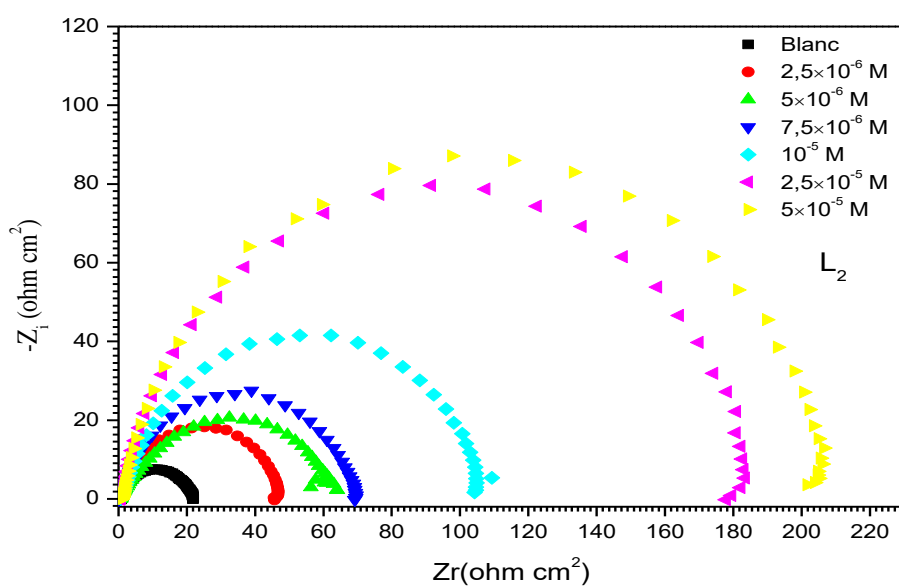


Figure III.17 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L_2 .

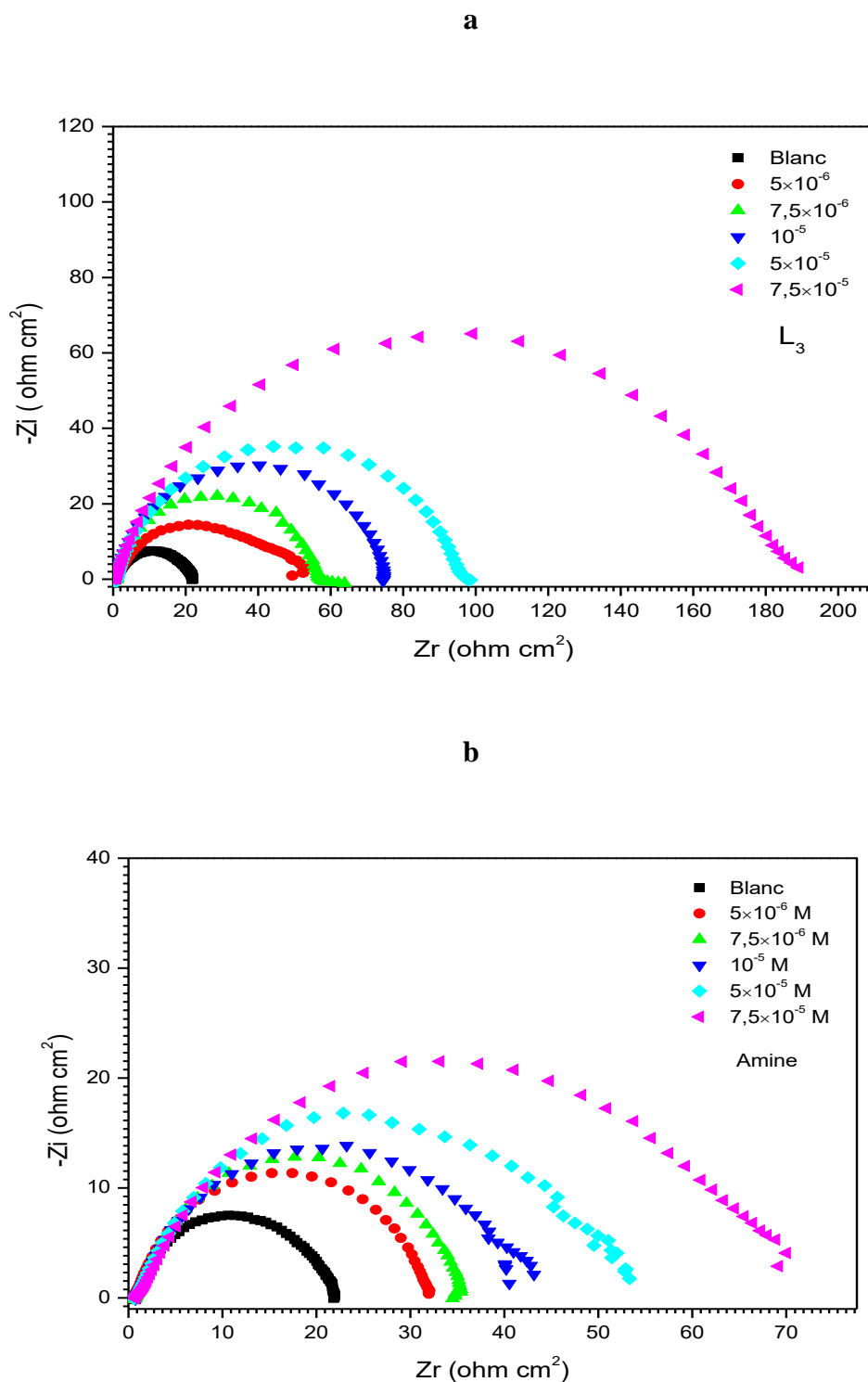


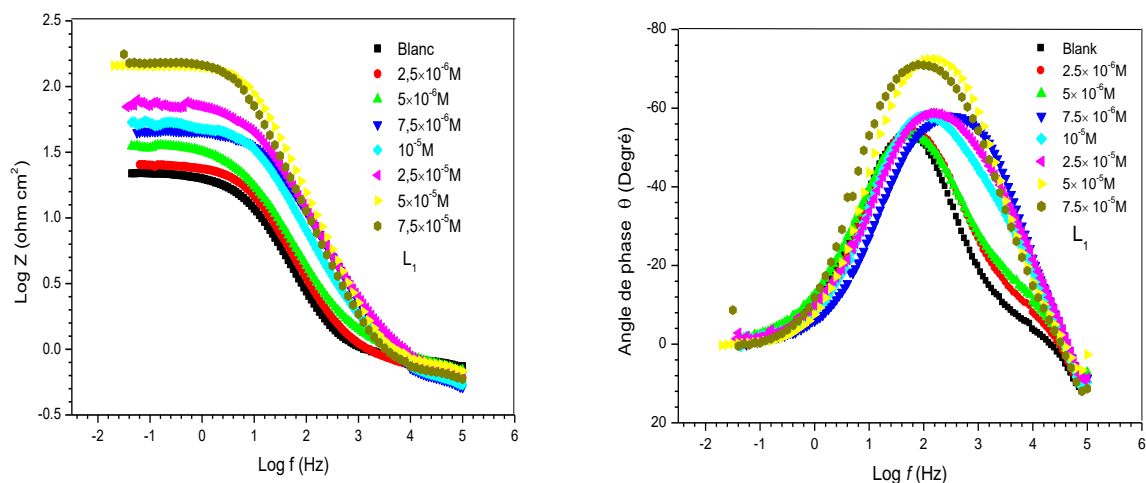
Figure III.18 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur **(a)** : L_3 et **(b)** : son amine.

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations des inhibiteurs sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la croissance de la

concentration en inhibiteur. La taille de la boucle capacitive, déphasée par rapport à l'axe des réels, croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur [33]. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge [34,35]. Il est clair à partir de toutes les courbes que l'impédance de l'acier au carbone dans la solution d'essai a été significativement modifiée après l'addition des inhibiteurs L₁, L₂ et L₃.

Après analyse des résultats d'impédance, nous avons constaté que les valeurs de la résistance de transfert de charge, R_{ct}, augmente dans le système inhibiteur que le système non inhibé. Une forte résistance est associée au ralentissement du système de corrosion et diminue la surface active nécessaire à la réaction de corrosion [36], la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} avec concentration d'inhibiteur est probablement due à une diminution de la constante diélectrique locale et / ou à une augmentation de l'épaisseur d'une couche protectrice à la surface de l'électrode [37,38].

L'évolution des spectres d'impédance de Nyquist en fonction des concentrations en inhibiteurs organiques confirme la formation d'une couche protectrice sur l'acier, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche. En effet, une seule constante de temps est détectée sur les diagrammes de Bode (figure III.19) [39-42].



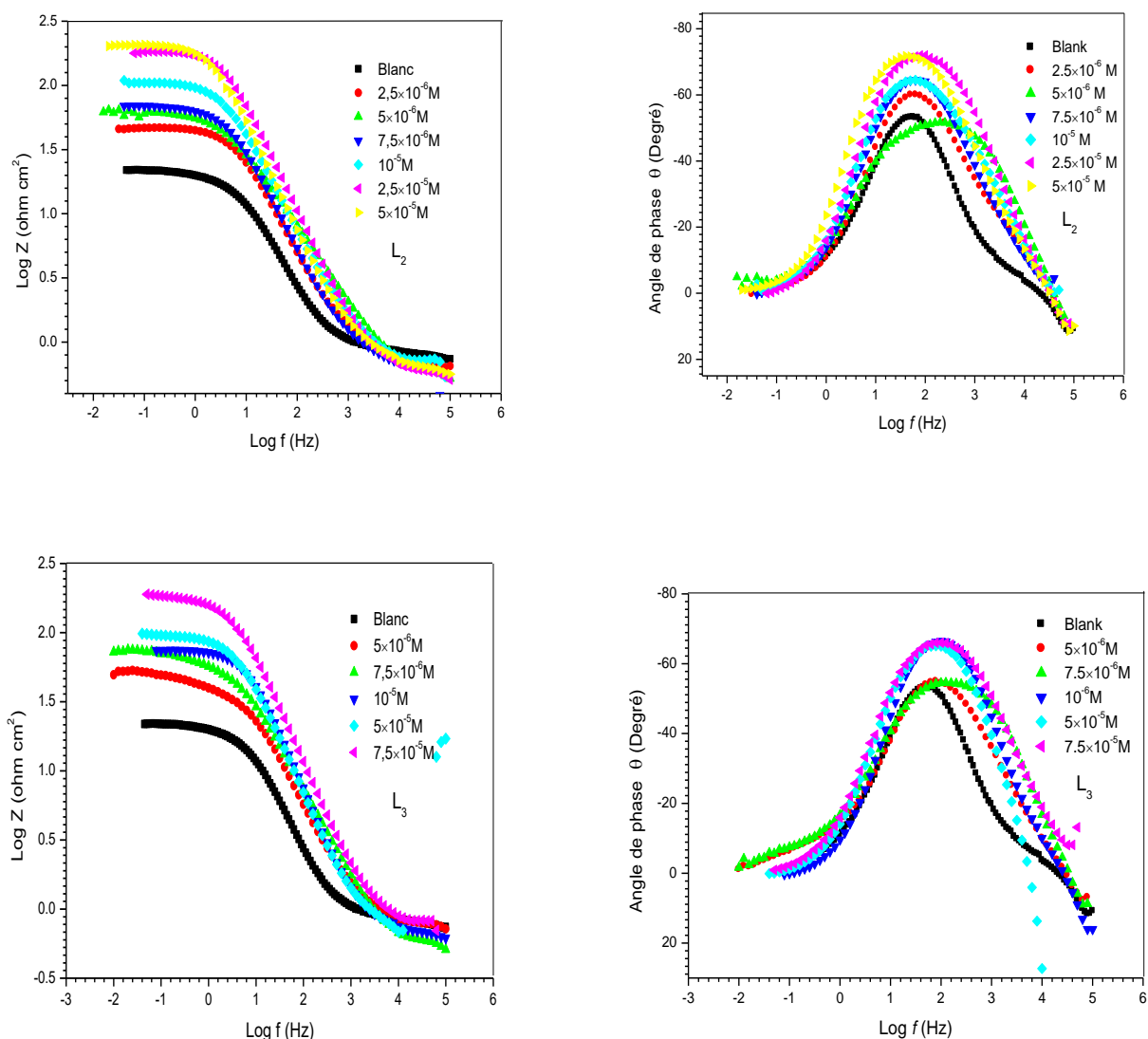


Figure III.19 : Diagrammes de Bode de l'acier X48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs L_1 , L_2 et L_3 à 25 °C.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche du circuit équivalent susceptible de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la (figure III.20), il est constitué d'une combinaison de l'élément de constante de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution électrolytique (R_s).

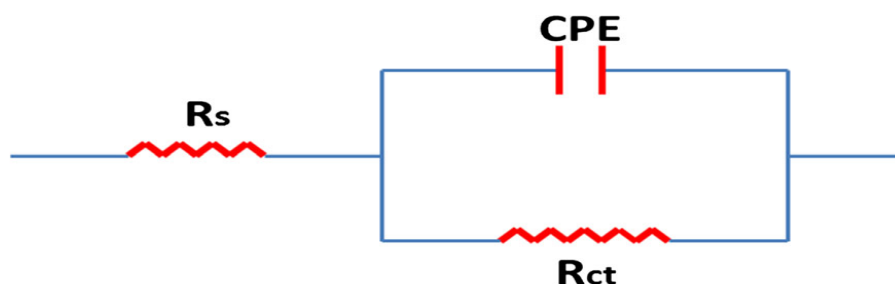


Figure III.20 : Circuit équivalent de l'interface métal-électrolyte.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (figure III.20).

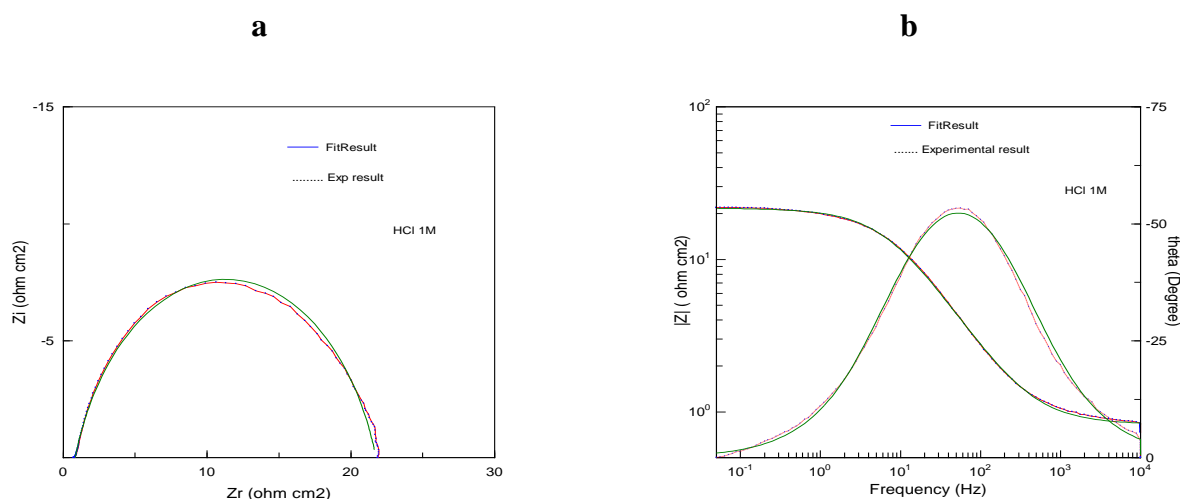
Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M avec et sans inhibiteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau III.6).

Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs obtenus par la spectroscopie d'impédance.

Composé	C_{inh} (M)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$EI_R(\%)$	θ
L ₁	Blanc	20,3232	1054	/	/
	$2,5 \times 10^{-6}$	23,9042	813,5	14,98	0,15
	5×10^{-6}	34,1000	810,6	40,40	0,40
	$7,5 \times 10^{-6}$	44,8135	704,7	54,61	0,54
	10^{-5}	49,9810	280,0	59,33	0,59
	$2,5 \times 10^{-5}$	73,3655	214,6	72,29	0,72
	5×10^{-5}	142,3166	139,9	85,21	0,85
	$7,5 \times 10^{-5}$	159,7692	99,13	87,28	0,87
	10^{-4}	73,5400	383,3	72,36	0,72
L ₂	$2,5 \times 10^{-6}$	46,0731	535,8	55,88	0,56
	5×10^{-6}	63,6952	504,5	68,09	0,68
	$7,5 \times 10^{-6}$	68,3607	461,1	70,27	0,70
	10^{-5}	105,4814	375,3	80,73	0,81
	$2,5 \times 10^{-5}$	184,4378	214,6	88,98	0,89
	5×10^{-5}	207,0002	135,1	90,18	0,90
	$7,5 \times 10^{-5}$	113,5055	220,2	82,09	0,82

L ₃	5x10 ⁻⁶	43,685	565,6	53,47	0,53
	7,5x10 ⁻⁶	67,265	469,3	69,78	0,69
	10 ⁻⁵	73,626	337,9	72,39	0,72
	5x10 ⁻⁵	93,952	265,8	78,36	0,78
	7,5x10 ⁻⁵	179,897	220,3	88,70	0,88
	10 ⁻⁴	105,634	373,3	80,76	0,80
Amine de L ₃	5x10 ⁻⁶	30,984	796,8	34,40	0,34
	7,5x10 ⁻⁶	33,884	576,7	40,02	0,40
	10 ⁻⁵	38,755	503,8	47,56	0,47
	5x10 ⁻⁵	50,071	392,3	59,41	0,59
	7,5x10 ⁻⁵	66,32	371,9	69,35	0,69
	10 ⁻⁴	39,451	1249	48,48	0,48

Les spectres expérimentaux et simulés de Nyquist et de Bode pour la concentration optimale 7,5x10⁻⁵ M de L₁, L₃ et 5x10⁻⁵ M de L₂ sont en bonne corrélation (figure III.21).



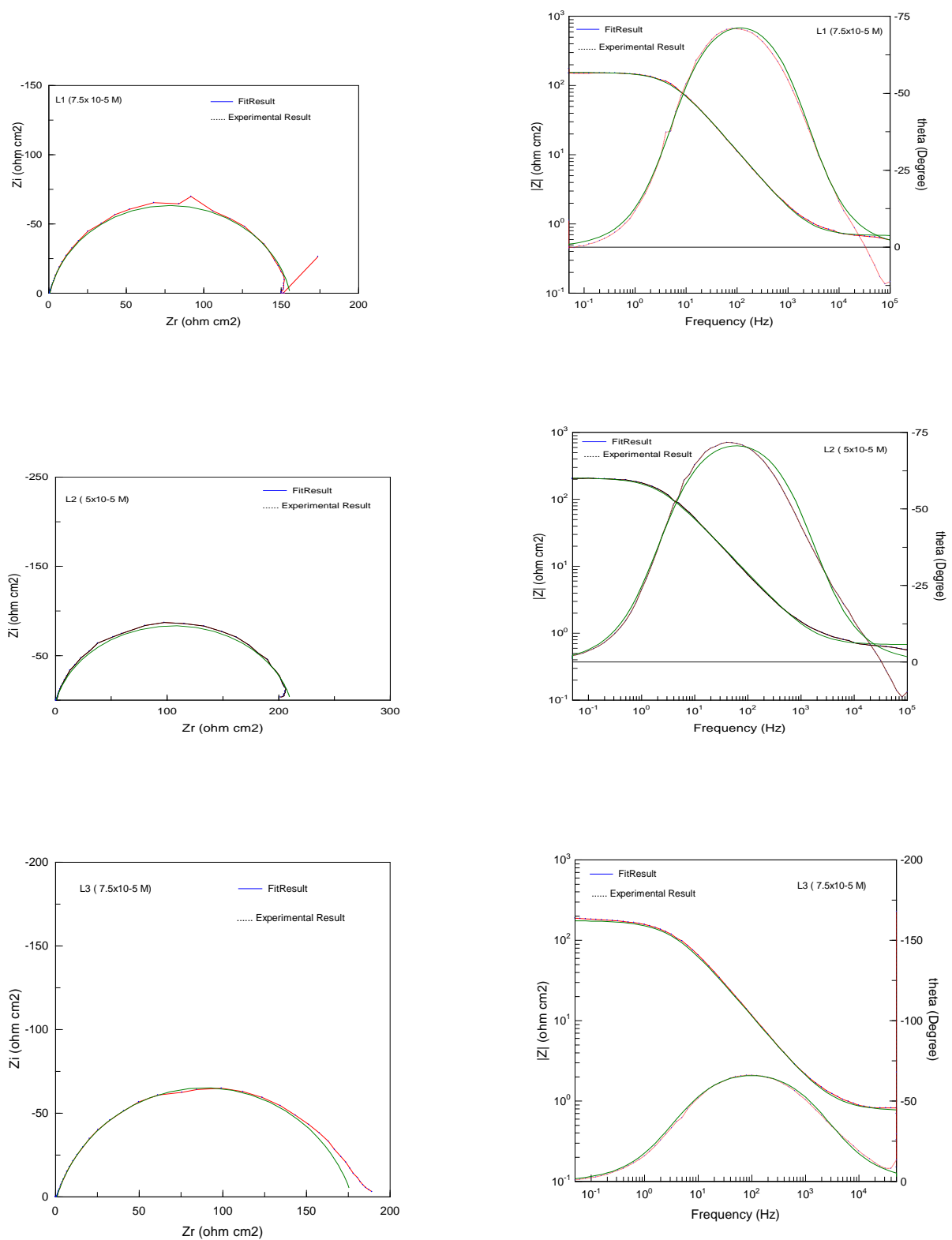
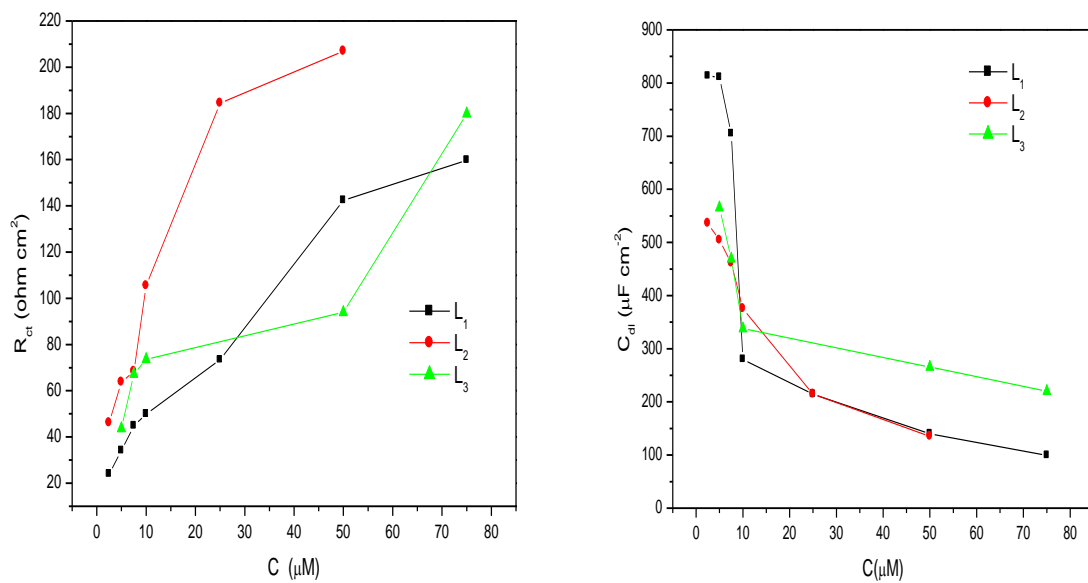


Figure III.21 : Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X48 dans une solution HCl1M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimentale, (—) courbe ajustée.

Nous pouvons constater, aussi que plus la concentration en inhibiteur croit, plus les valeurs de la capacité de double couche (C_{dl}) tendent à diminuer, ceci est probablement dû à l'adsorption de ces composés sur la surface du métal [43,44]. En effet plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue.

La figure III.21 montre que les tracés d'impédance à basse fréquence passent à des valeurs plus élevées que la concentration d'inhibiteur augmente, ce qui suggère la grande résistance de la couche adsorbée qui est liée à l'adsorption des composés sur la surface de l'acier doux dans HCl [45]. Les courbes du petit angle de phase sont attribuées à une certaine nature physique de la surface, c'est-à-dire, l'inhomogénéité, la rugosité de la surface de l'acier doux résultant de l'attaque du milieu corrosif [46].



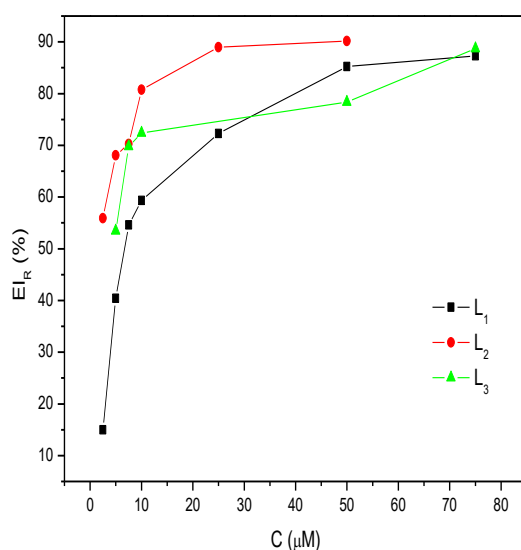


Figure III.22 : L'influence de la concentration de l'inhibiteur (L₁, L₂ et L₃) sur : (a) la résistance de transfert de charge, (b) : la capacité de la double couche et (c): l'efficacité inhibitrice de l'acier X48, obtenue par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

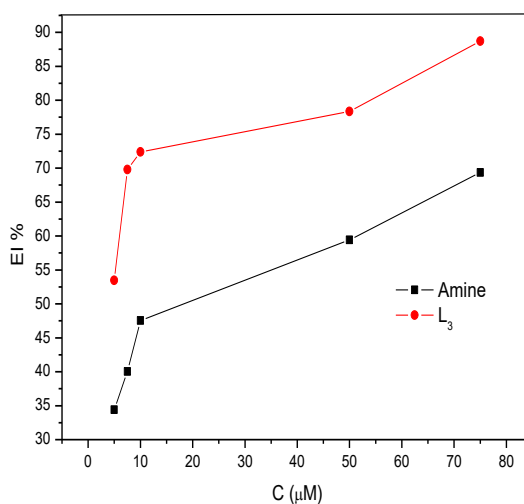
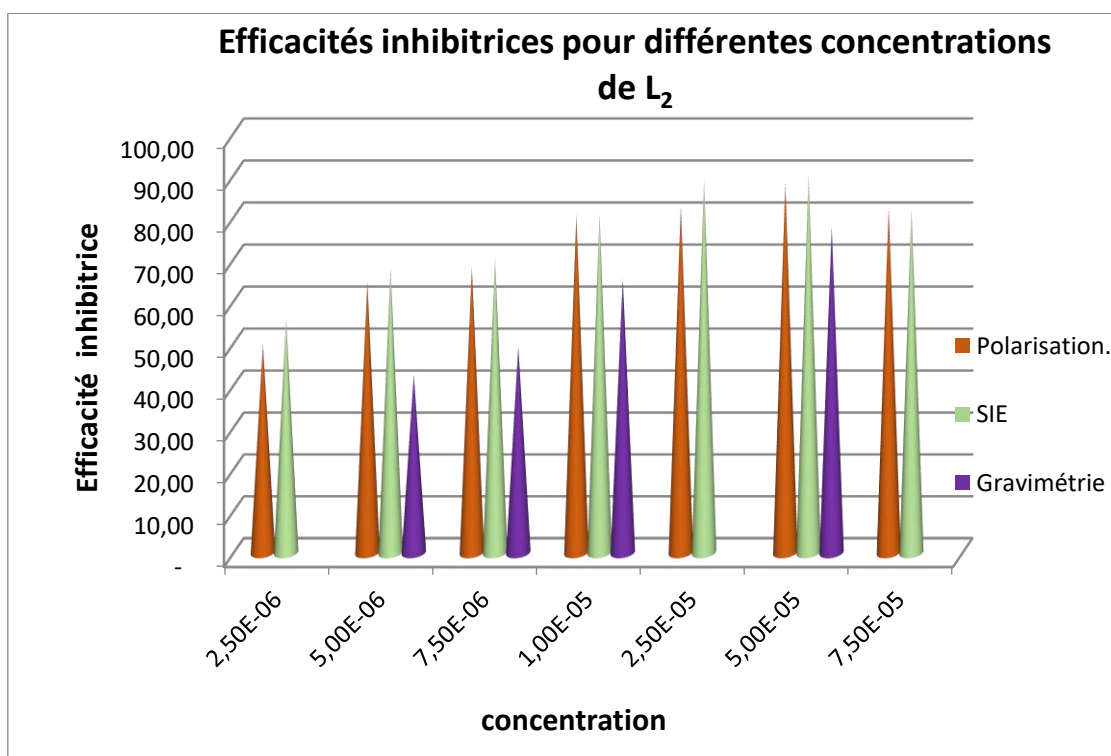
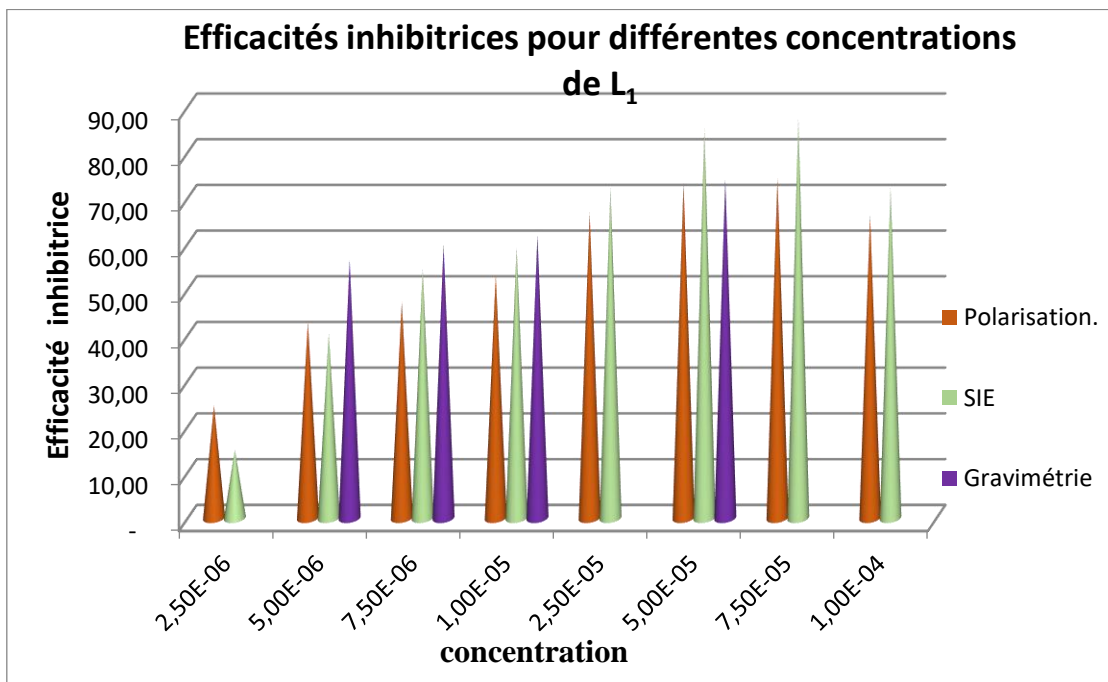


Figure III.23 : L'influence de la concentration d'inhibiteur L₃ et son amine sur l'efficacité inhibitrice de l'acier, obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse des résultats nous a permis de faire les remarques suivantes : On constate qu'il existe une concentration maximale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet, le maximum de l'efficacité inhibitrice atteint 90,18 % pour L₂, 88,70 % et 87,28% pour L₃ et L₁ respectivement.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des bases de Schiff L₁-L₃ en milieu HCl 1M est illustrée sur la figure III.24. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques (Tafel et EIS).



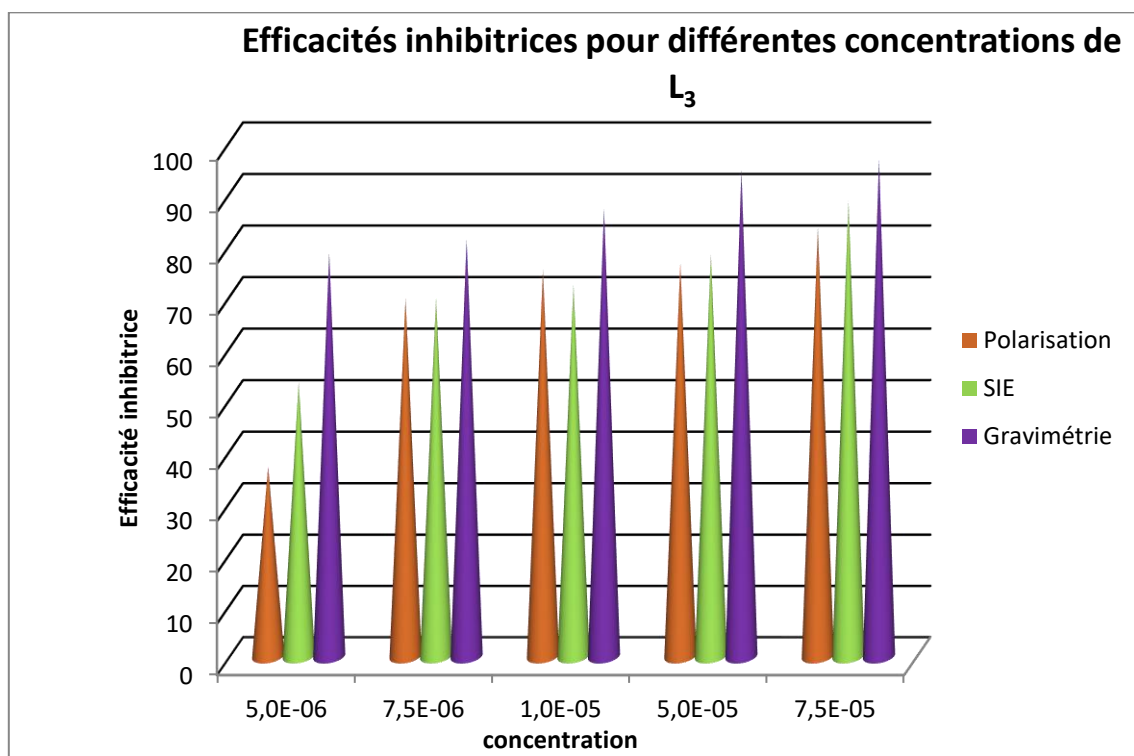


Figure III.24 : Variation de l'efficacité inhibitrice de L₁, L₂ et L₃ en fonction des concentrations dans HCl 1M obtenue par gravimétrie, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance (SIE).

Les résultats obtenus par la gravimétrie et les mesures électrochimiques (SIE, Tafel) sont en bon accord.

III.2.1.5. Discussion des résultats

Les résultats obtenus montrent clairement que les bases de Schiff : 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenyléther (L₁), le 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenylméthane (L₂) et le 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde imine) diphenylsulfide (L₃) et son amine ont une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M. Ces résultats peuvent être attribués à la présence des hétéroatomes O, S, N de l'imine et les systèmes conjugués des cycles aromatiques responsables de la forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

III.2.1.6. Isothermes d'adsorption

A partir des techniques électrochimiques, il est évident que l'adsorption est responsable de la prévention de la corrosion par les inhibiteurs. L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. L'isotherme d'adsorption est un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'étudier la nature exacte de l'adsorption, les valeurs du taux de recouvrement (θ) ont été ajustées dans diverses isothermes d'adsorption pour obtenir le meilleur ajustement : Langmuir, Temkin et Frumkin. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur $C_{(inh)}$ par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (7)$$

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

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (9)$$

b : Coefficient d'adsorption

a : Constante d'interaction entre particules adsorbées,

K: Constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution

L'isotherme d'adsorption peut fournir des informations significatives sur l'interaction des composés bases de Schiff et de la surface métallique, il est donc essentiel de connaître le mode d'adsorption (chimisorption ou physisorption) et l'isotherme d'adsorption qui correspond aux données expérimentales. Les figures. III.25 et III.26 représentent, les différents types d'isothermes d'adsorption tracées à 25 °C à partir des valeurs de θ obtenues des courbes de polarisation pour les trois inhibiteurs L₁, L₂ et L₃. L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est meilleure description du comportement d'adsorption des inhibiteurs étudiés [47,48]. Une ligne droite est obtenue en traçant $C_{(inh)} / \theta$ par rapport à $C_{(inh)}$ comme représenté sur la figure III.25 des composés L₁, L₂ et L₃. Les coefficients de corrélation des courbes ajustées sont autour de l'unité ($R^2 = 0,999$ pour L₁, $R^2 = 0,997$ pour L₂ et $R^2 = 0,997$ pour L₃), indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir qui est donnée par l'équation suivante [49]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (10)$$

Cela montre que l'adsorption des inhibiteurs à 25 °C sur la surface de l'acier X48 en milieu chlorhydrique HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Où K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption égale à $1,58 \times 10^5 M^{-1}$, $6,76 \times 10^5 M^{-1}$ et $2,52 \times 10^5 M^{-1}$ pour L_1 , L_2 et L_3 respectivement.

K_{ads} est liée à l'énergie libre d'adsorption standard de Gibbs, ΔG°_{ads} selon [50,51].

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (11)$$

Où R ($J mol^{-1} K^{-1}$) est la constante de gaz universelle, T (K) est la température absolue et $55,5$ ($mol L^{-1}$) est la concentration molaire de l'eau en solution.

De l'équation (11), la valeur de ΔG°_{ads} a été calculée comme étant de $-39,64 kJ mol^{-1}$, $-43,19 kJ mol^{-1}$ et $-40,74 kJ mol^{-1}$ pour tous les inhibiteurs. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent une adsorption spontanée des molécules sur la surface de l'acier au carbone et une forte interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal. Il est établi que les valeurs de ΔG°_{ads} voisines ou inférieures à $-20 kJ mol^{-1}$ indiquent une physisorption et les valeurs de ΔG°_{ads} égales ou supérieures à $-40 kJ mol^{-1}$ sont considérées comme chimisorption. Ceci indique que l'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier au carbone est une chimisorption [52,53].

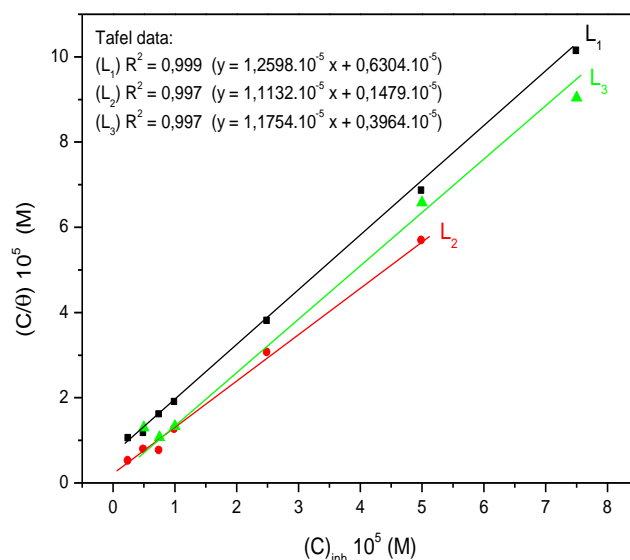


Figure III.25 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteurs L_1 - L_3 à 25 °C.

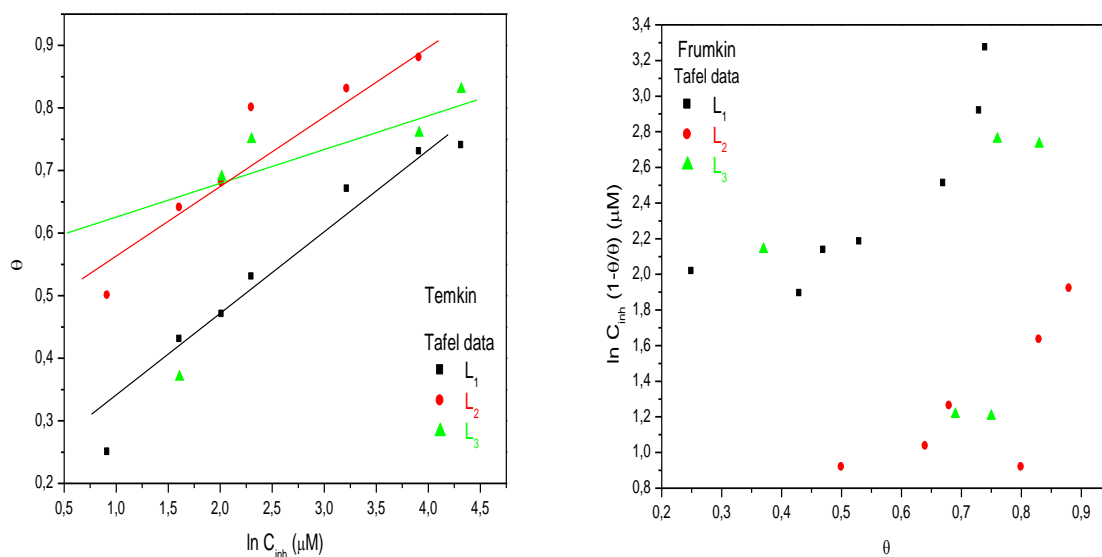


Figure III.26 : Isothermes d'adsorption de Temkin et Frumkin de l'acier X48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteurs L_1 - L_3 à 25 °C.

III.2.1.7. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microphotographies de surface de l'acier au carbone exposé à HCl 1M en absence et en présence de bases de Schiff ont été obtenues par MEB. Les résultats expérimentaux ont été illustrés par la (figure III.27), à partir de laquelle on peut voir qu'avant l'immersion, la surface du métal semblait lisse (figure III.27.a). En présence de solution HCl 1M non inhibée, une surface endommagée et hétérogène est observée en raison de l'attaque sévère de l'acier par l'acide agressif (figure III. 27.b). Cependant, en présence des inhibiteurs L_1 , L_2 et L_3 (figures III.27.c, d et e) respectivement, la surface de l'acier semble être moins altérée, ce qui confirme l'effet d'inhibition. Par conséquent, on peut conclure que les bases de Schiff possèdent une bonne capacité inhibitrice pour la corrosion de l'acier [54].

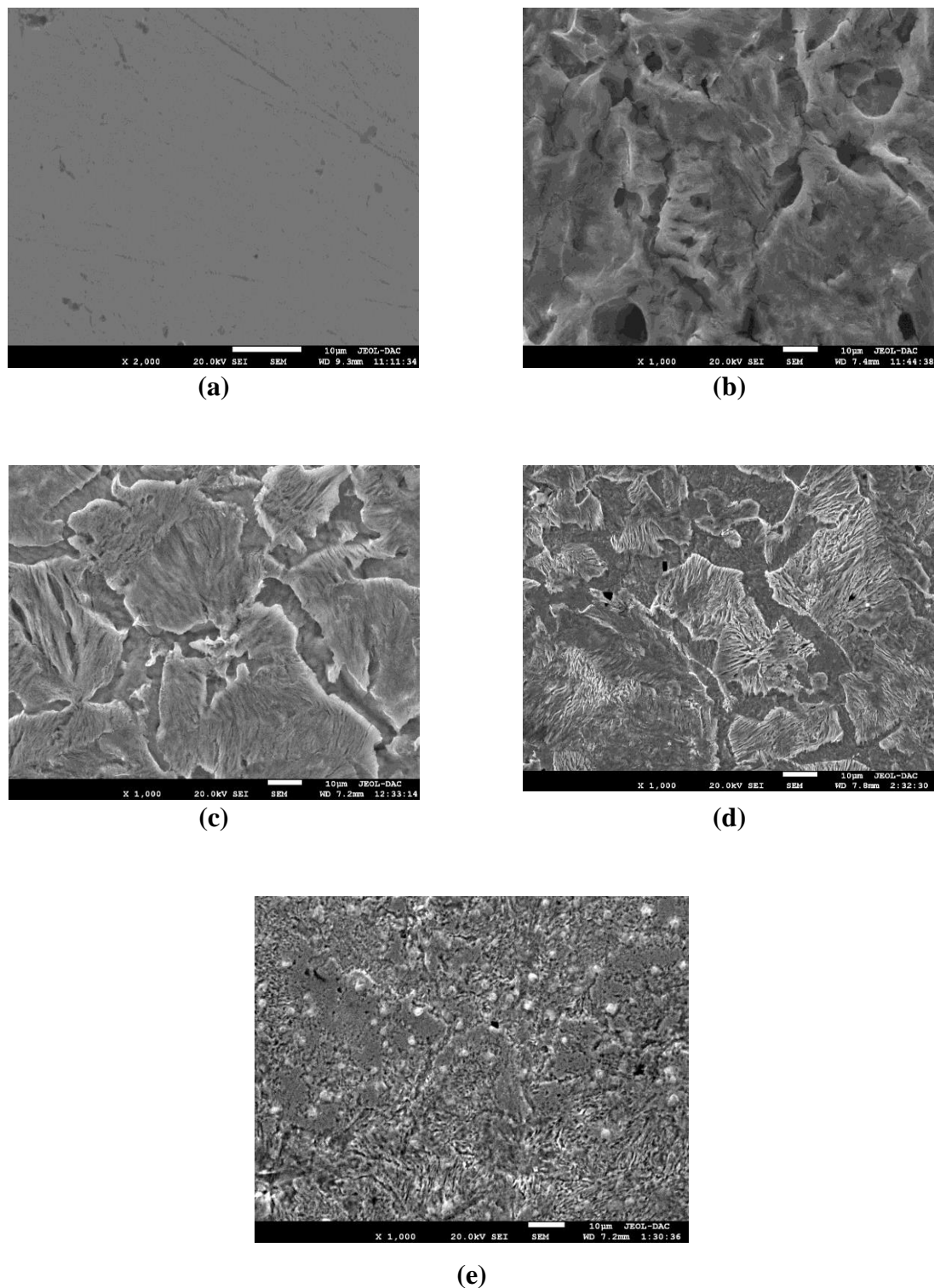
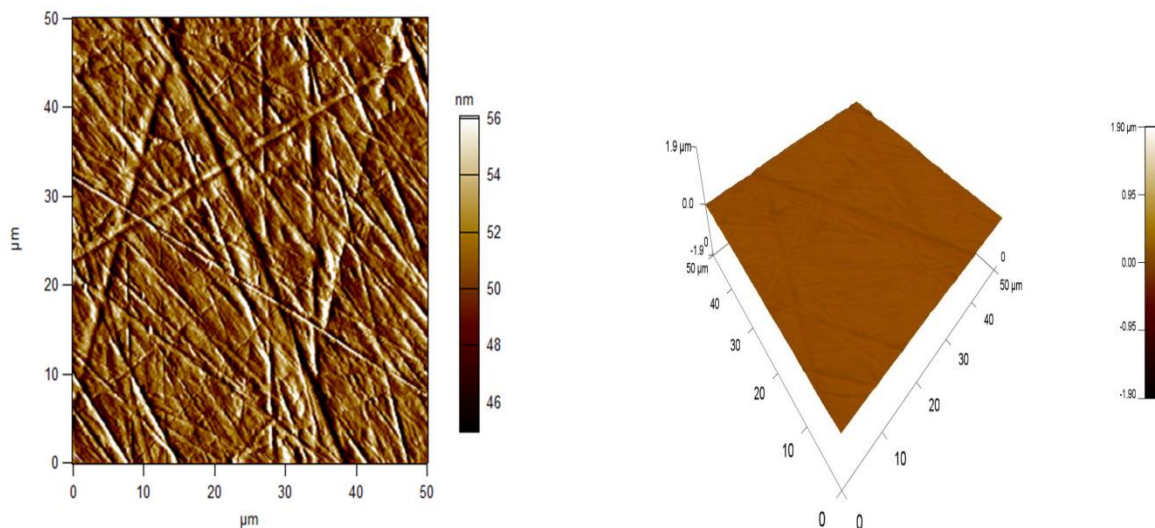


Figure III.27 : Micrographies MEB de: **(a)** surface de l'acier, **(b)** après 24 h d'immersion dans HCl 1M sans inhibiteur, **(c)** après 24 h d'immersion dans HCl 1M contenant L₁, **(d)** après 24 h d'immersion dans HCl 1 M contenant l'inhibiteur L₂ et **(e)** après 24 h d'immersion dans HCl 1 M contenant l'inhibiteur L₃.

III.2.1.8. Etude de la surface du métal par microscopie à force atomique (AFM)

La surface de l'acier poli semble plutôt uniforme avec seulement de minuscules rayures [55], tandis qu'après 5h d'immersion dans la solution HCl 1M, la surface de l'acier semble rugueuse, très endommagée et gravement corrodée. La rugosité de surface est l'un des paramètres topographiques les plus importants qui peut être tiré à partir de l'analyse des informations obtenues par AFM [56-59]. Les valeurs des coefficients de rugosité calculés (R_a) ont montré que la rugosité de la surface métallique immergée dans HCl 1M est passée de 15,528 nm (R_a de la surface métallique polie) à 200,274 nm. Cependant, après addition de l'inhibiteur, la surface devient nettement améliorée en raison de la formation d'une couche organique protectrice plus compacte. La rugosité de la surface de l'acier atteint 75,159 nm pour L₃. Par ailleurs, il y a une bonne couverture de la surface de l'acier en présence de l'inhibiteur qui assure une bonne protection contre la corrosion. (figures III.28.a-c).



(a)

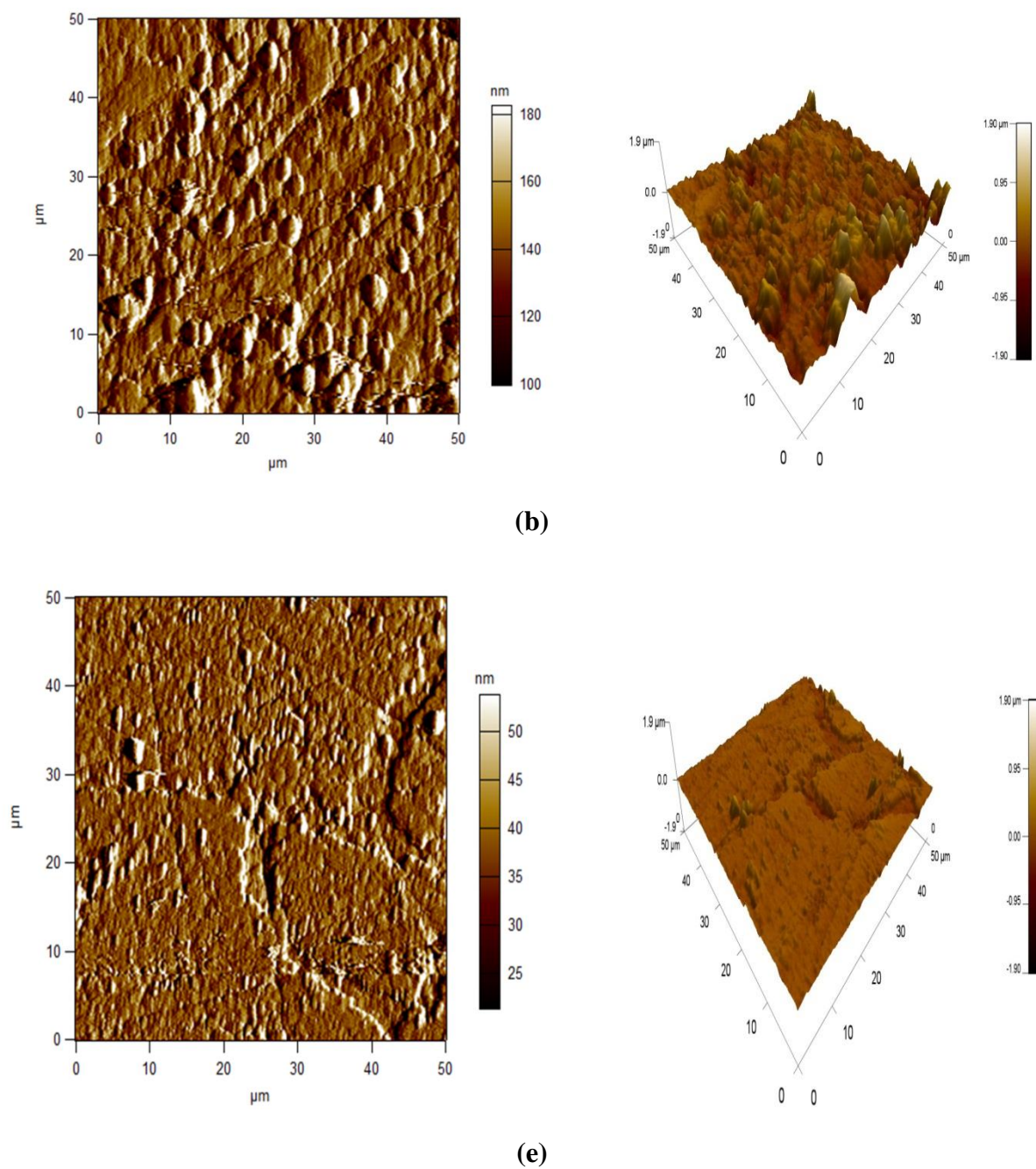


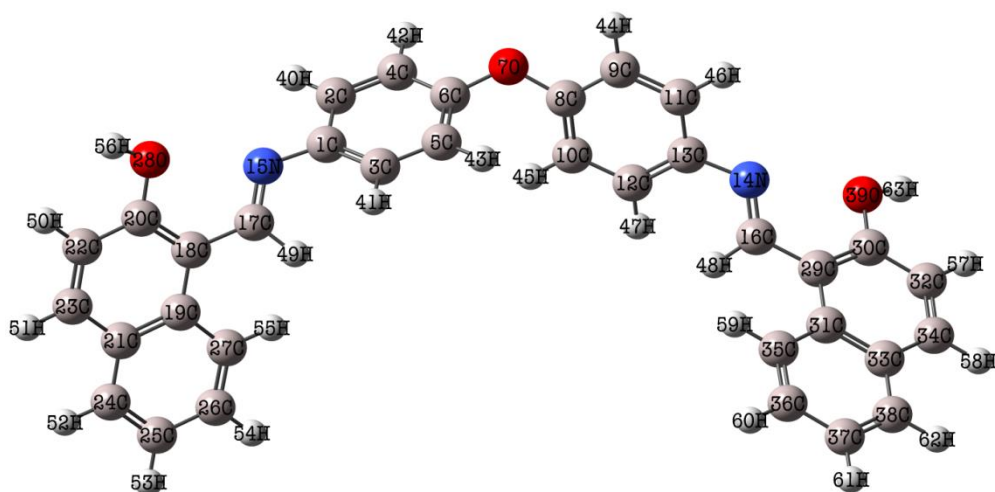
Figure III.28 : Images de la AFM : (a) acier seul, (b) acier dans HCl 1M, (c) acier dans HCl 1M en présence de L_3 .

III.2.2. Partie théorique

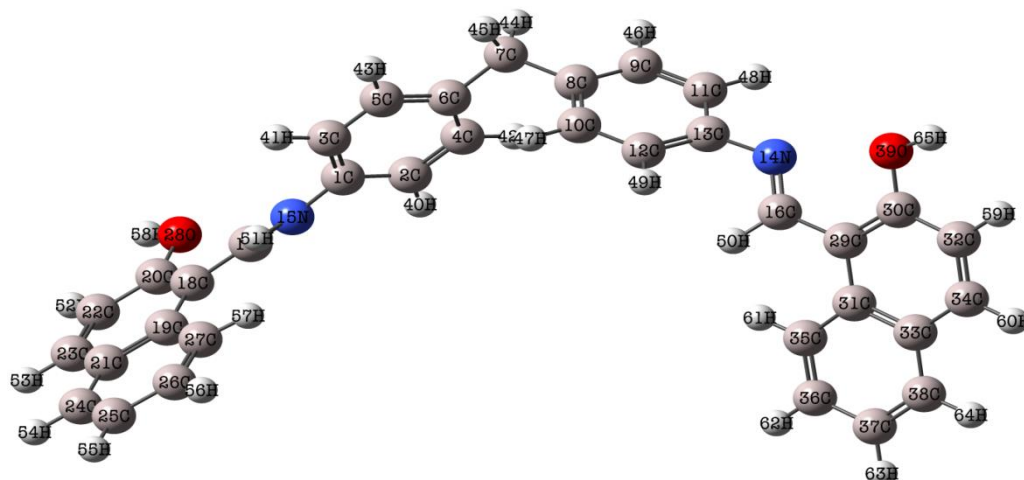
III.2.2.1. Etude par DFT

III.2.2.1.a. Structures moléculaires optimisées et formes HOMO et LUMO

L'effet inhibiteur des composés organiques dépend habituellement de l'adsorption de ces molécules sur la surface métallique, cette adsorption selon les structures moléculaires [60]. Parmi les méthodes de chimie quantique pour l'évaluation des inhibiteurs de corrosion, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a quelques mérites et semble adéquate pour l'obtention des données électroniques nécessaires à l'action inhibitrice [61]. Les distributions de densité électronique des orbitales de frontière sont d'une grande importance pour décrire la préférence d'adsorption des inhibiteurs [62]. La capacité de réaction de l'inhibiteur est considérée comme étroitement liée à leurs orbitales moléculaires à la frontière, l'HOMO et le LUMO [63,64].



(L₁)



(L₂)

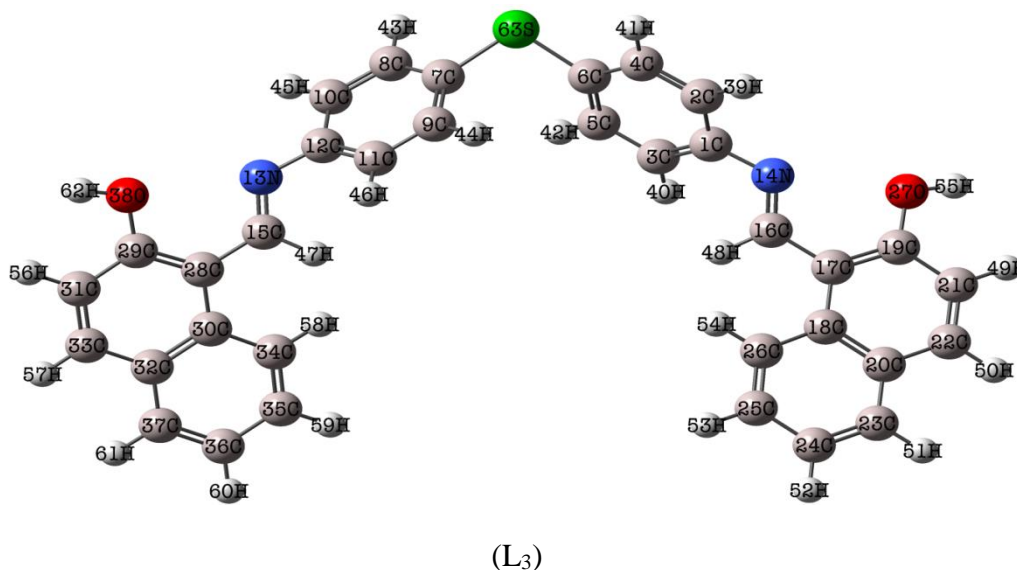


Figure III.29 : Structures moléculaires optimisées des Inhibiteurs L₁, L₂ et L₃.

Tableau III.7 : Paramètres quantiques calculés utilisant la DFT à base B3LYP/6-31G (d,p) set des inhibiteurs L₁, L₂ et L₃.

Quantum parameter	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ	ΔN (eV)
L ₁	-6,30	0,92	7,22	3,89	6,30	-0,92	2,69	3,61	0,27	0,59
L ₂	-6,17	0,93	7,10	2,71	6,17	-0,93	2,62	3,55	0,28	0,61
L ₃	-6,06	0,87	6,93	5,46	6,06	-0,87	2,59	3,46	0,29	0,63

Les indices quato-chimiques suivants ont été considérés: l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}), $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ et le moment dipolaire (μ). E_{HOMO} est souvent associé à la capacité de don d'électrons d'une molécule. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation des valeurs de E_{HOMO} . Des valeurs E_{HOMO} élevées indiquent que la molécule a tendance à donner des électrons aux molécules accepteurs appropriées avec des orbitales moléculaires vides à faible énergie. E_{LUMO} indique la capacité de la molécule à accepter les électrons. La plus faible valeur de E_{LUMO} , suggérant que la molécule accepte facilement les électrons des molécules donneurs [53]. Les paramètres calculés des trois molécules telles que E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ et le moment dipolaire (μ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), la souplesse globale (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) sont indiqués dans le tableau III.7. Le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont définis comme suit:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (12)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (13)$$

Ensuite, l'électronégativité et la dureté globale a été évaluée, sur la base de l'approximation par différence finie, comme des combinaisons linéaires des I et A calculés [62].

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \text{ (eV)} \quad (15)$$

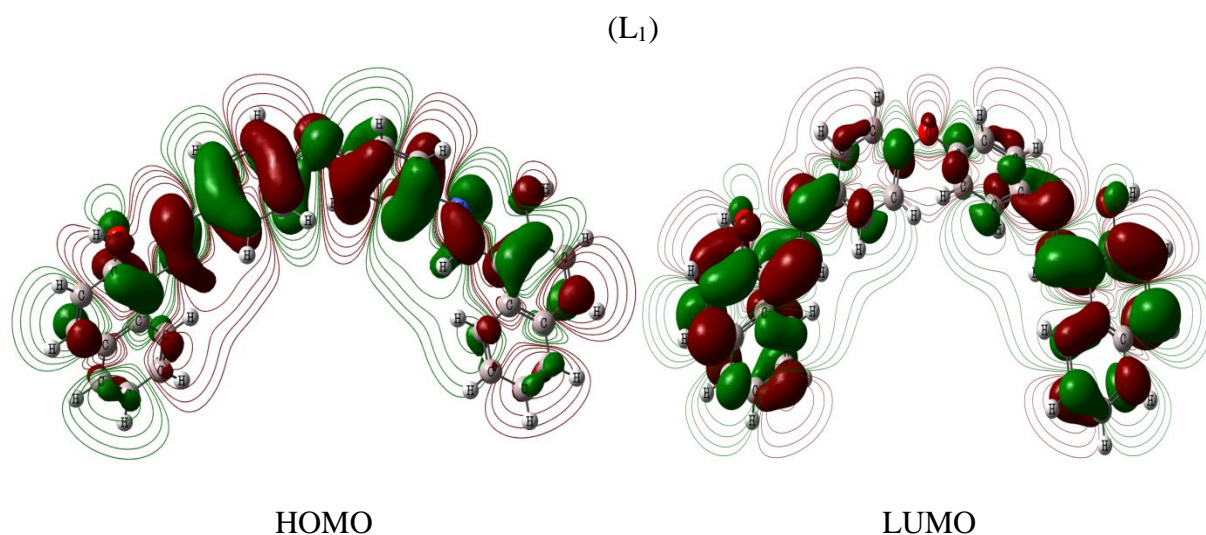
La douceur est l'inverse de la dureté:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (16)$$

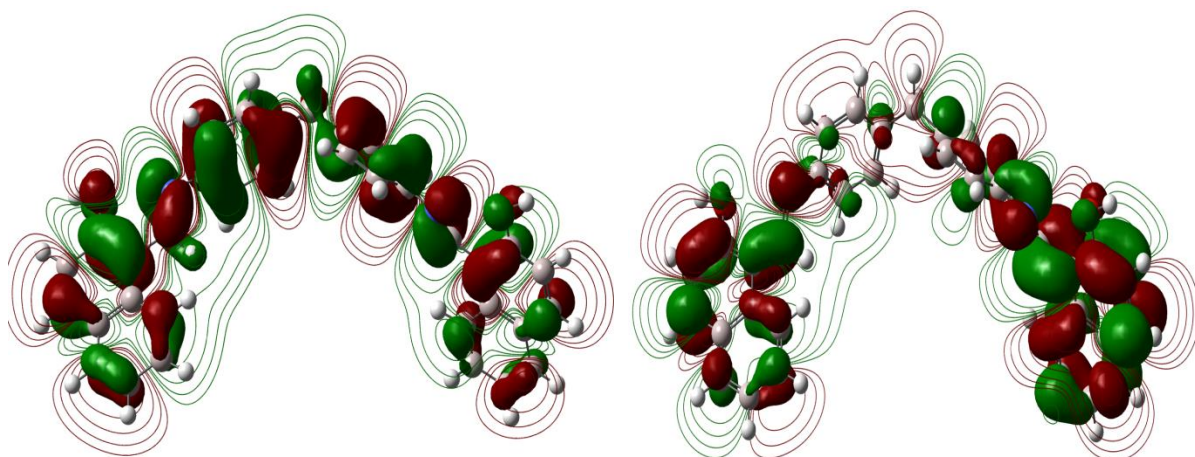
Les valeurs obtenues de χ et η sont utilisées pour calculer la fraction de l'électron transféré, ΔN , de l'inhibiteur à la surface métallique comme suit [53]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (17)$$

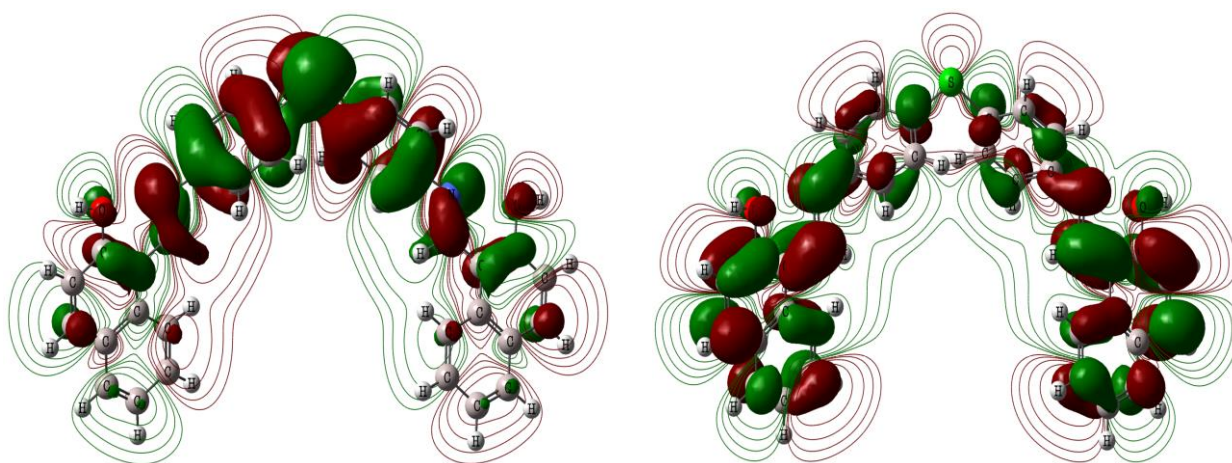
Afin de calculer la fraction d'électrons transférés, une valeur théorique de l'électronégativité du fer a été utilisée $\chi_{\text{Fe}} = 7$ eV et une dureté globale de $\eta_{\text{Fe}} = 0$ eV [65].



(L₂)



(L₃)



HOMO

LUMO

Figure III.30 : Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des composés L₁- L₃ en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 – 31G (d, p).

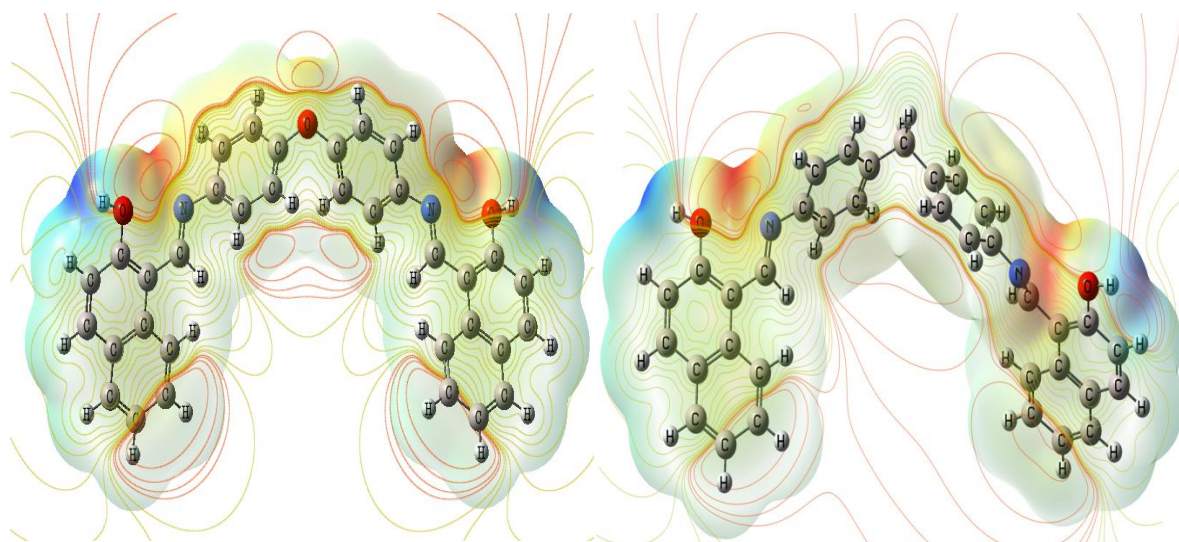


Figure III.31 : Carte de contour map du potentiel électrostatique optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP//6-31G (d,p) des inhibiteurs L₁ et L₂.

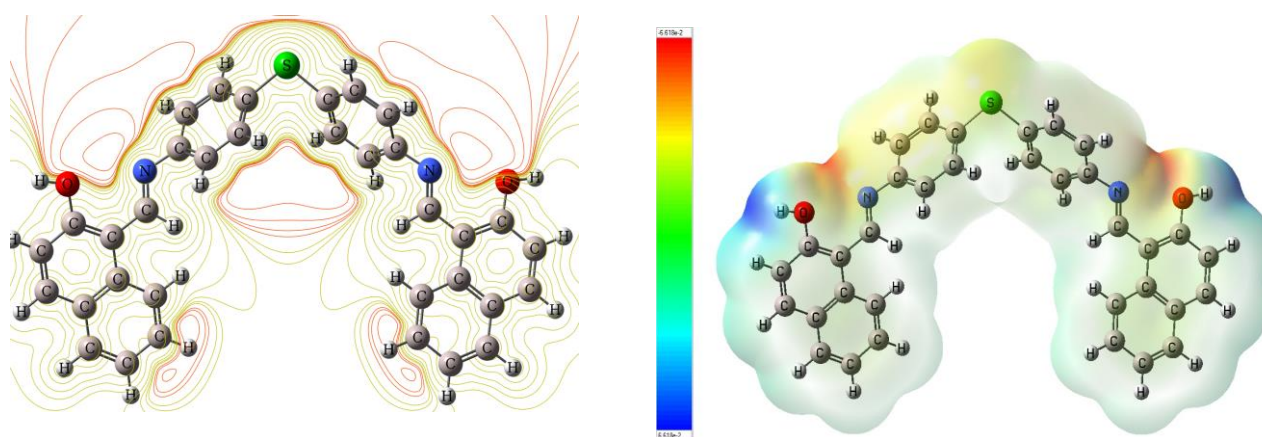


Figure III.32 : Carte de contour map du potentiel électrostatique optimisée à l'aide de l'approche DFT/B3LYP//6-31G (d, p) de l'inhibiteur L₃.

La réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule sont indiquées par les orbitales de frontières. Un grand écart HOMO-LUMO implique une stabilité cinétique élevée et une faible réactivité chimique, car il est énergétiquement défavorable d'ajouter un électron à un LUMO de haute altitude, pour extraire des électrons d'HOMO de faible altitude. La différence d'énergie entre l'HOMO et le LUMO est respectivement de (-7,22, -7,10 et -6,93eV pour L₁, L₂ et L₃), ce qui implique que le composé L₃ a une stabilité cinétique et une efficacité d'inhibition plus élevée par rapport à L₂ et L₁. Le moment dipolaire (μ) est une

mesure de la polarité d'une liaison covalente, liée à la distribution des électrons dans une molécule, la faible valeur du moment dipolaire de la molécule pouvant diminuer l'interaction dipôle-dipôle [66]. Les valeurs du moment dipolaire de L_1 et L_2 sont respectivement de 3,89 et 2,71 Debye, ce qui suggère que les molécules L_2 favorisent d'avantage l'accumulation des molécules inhibitrices sur la surface métallique et/ou autrement dit, tenant compte du moment dipolaire pour L_3 , qui est de 5,46 Debye, l'accroissement de ce dernier peut conduire à une augmentation de l'inhibition qui peut être liée à l'interaction dipôle-dipôle des molécules avec la surface métallique [67]. La fraction d'électrons transférés (ΔN) décrit l'inhibition obtenue à partir de dons d'électrons. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons à la surface du métal [68].

Les structures optimisées des composés étudiés sous la forme neutre, y compris leur distribution de densité HOMO et LUMO sont montrées sur les figures III.29 et III.30. Les régions positives et négatives sont représentées respectivement par des couleurs vertes et rouges.

III.2.2.1.b. Analyse par les charges de Mulliken et NBO

L'analyse de la charge de Mulliken est utilisée pour estimer les centres d'adsorption des inhibiteurs, les charges de mulliken calculées des atomes sélectionnés sont présentées dans le tableau III.9 et III.10. Il est possible d'observer que l'hétéroatome donne un excès notable de charges négatives pouvant ainsi agir comme un réactif nucléophile [69]. Par conséquent, ce sont les sites d'adsorption actifs. La charge négative la plus élevée est située sur les atomes d'O7 (-0,57) et N14 (-0,456, -0,455), O28 (-0,520) et O39 (-0,521) en L_1 et L_2 , et les charges négatives autour de la plupart des atomes de carbone des cycles aromatiques. Concernant les sites actifs, le tableau III.10 montre que le soufre (0,128) dans L_3 n'est pas un centre d'adsorption ou site actif, car il ne comporte pas de charge négative, ce qui signifie l'adsorption de toute la molécule. L'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) permet de comprendre la liaison intramoléculaire et l'interaction entre les liaisons [70], les charges atomiques de NBO sont utilisées pour calculer la distribution de la densité électronique dans les atomes et dans les liaisons entre atomes. N14, O28 et O39 atomes pour les deux molécules. La charge négative la plus élevée a été détectée sur O39 (-0,65833) et (-0,65819) pour L_1 et L_2 , respectivement. Les valeurs de NBO sont illustrées dans le tableau III.8 et III.9.

Tableau III.8 : Charges de Mulliken et l'NBO des molécules L₁ et L₂.

Atome	L ₂		Atome	L ₁	
	Mulliken	NBO		Mulliken	NBO
C1	0,239778	0,12833	C1	0,247938	0,11585
C2	-0,095713	-0,22556	C2	-0,104502	-0,21826
C3	-0,096188	-0,26019	C3	-0,108730	-0,25165
C4	-0,124397	-0,22507	C4	-0,124518	-0,27037
C5	-0,153305	-0,23034	C5	-0,121925	-0,28793
C6	0,137479	-0,03909	C6	0,320050	0,29697
C7	-0,309531	-0,48380	O7	-0,575284	-0,50964
C8	0,136375	-0,03968	C8	0,320042	0,29696
C9	-0,145713	-0,23296	C9	-0,124516	-0,27037
C10	-0,130595	-0,22169	C10	-0,121915	-0,28792
C11	-0,093918	-0,22648	C11	-0,104505	-0,21827
C12	-0,097180	-0,25820	C12	-0,108731	-0,25166
C13	0,240411	0,12831	C13	0,247936	0,11585
N14	-0,453806	-0,41728	N14	-0,456486	-0,41801
N15	-0,452344	-0,41653	N15	-0,456470	-0,41801
C16	0,088042	0,09301	C16	0,087207	0,09116
C17	0,088196	0,09306	C17	0,087179	0,09115
C18	0,043252	-0,14349	C18	0,043563	-0,14318
C19	0,049782	-0,01769	C19	0,049997	-0,01790
C20	0,283017	0,37402	C20	0,282916	0,37372
C21	0,100045	-0,07704	C21	0,099943	-0,07695
C22	-0,126367	-0,30562	C22	-0,126349	-0,30547
C23	-0,131031	-0,17979	C23	-0,131105	-0,17994
C24	-0,130325	-0,20297	C24	-0,130202	-0,20281
C25	-0,092698	-0,24717	C25	-0,092739	-0,24715
C26	-0,091754	-0,22344	C26	-0,091652	-0,22348
C27	-0,138763	-0,22835	C27	-0,138693	-0,22851
O28	-0,520241	-0,65797	O28	-0,520649	-0,65834
C29	0,043603	-0,14338	C29	0,043584	-0,14319
C30	0,282523	0,37382	C30	0,282906	0,37373
C31	0,049358	-0,01766	C31	0,049982	-0,01790
C32	-0,126264	-0,30579	C32	-0,126349	-0,30548
C33	0,100195	-0,07707	C33	0,099942	-0,07695
C34	-0,131045	-0,17981	C34	-0,131104	-0,17994
C35	-0,139008	-0,22823	C35	-0,138690	-0,22851
C36	-0,091775	-0,2320	C36	-0,091655	-0,22348

C37	-0,092705	-0,24705	C37	-0,092738	-0,24715
C38	-0,130342	-0,20314	C38	-0,130202	-0,20281
O39	-0,520452	-0,65819	O39	-0,521212	-0,65833

Tableau III.9 : Charges de Mulliken et NBO de L₃.

Atome	L ₃	
	Mulliken	NBO
1 C	0,238675	0,13233
2 C	0,008060	-0,22489
3 C	-0,001367	-0,25858
4 C	-0,004205	-0,23848
5 C	0,006230	-0,23073
6 C	-0,122030	-0,21387
7 C	-0,121998	-0,21384
8 C	-0,004226	-0,23849
9 C	0,006204	-0,23076
10 C	0,008058	-0,22488
11 C	-0,001373	-0,25857
12 C	0,238676	0,13232
13 N	-0,452995	-0,41867
14 N	-0,452983	-0,41867
15 C	0,170795	0,09539
16 C	0,170797	0,09540
17 C	0,043312	-0,14512
18 C	0,049924	-0,01714
19 C	0,283485	0,37565
20 C	0,099792	-0,07715
21 C	-0,044154	-0,30576
22 C	-0,036424	-0,17824
23 C	-0,044563	-0,20241
24 C	-0,005641	-0,24684
25 C	-0,003269	-0,22276
26 C	-0,047601	-0,22874
27 O	-0,202292	-0,65732
28 C	0,043320	-0,14512
29 C	0,283480	0,37565
30 C	0,049919	-0,01714
31 C	-0,044157	-0,30576
32 C	0,099793	-0,07715
33 C	-0,036428	-0,17824
34 C	-0,047602	-0,22874
35 C	-0,003272	-0,22276
36 C	-0,005643	-0,24684
37 C	-0,044565	-0,20241
38 O	-0,202289	-0,65732
63 S	0,128558	0,31281

III.2.2.2. Etude par Simulation dynamique moléculaire

La simulation dynamique moléculaire peut être appliquée par l'étude structurale des molécules ainsi que par de grands systèmes interactifs. Ces simulations servent de modèles structurels et dynamiques pour la compréhension des résultats expérimentaux. Le comportement des inhibiteurs sur la surface a été étudié en utilisant des simulations dynamiques moléculaires MD. L'utilisation de cette technique est un outil utile et moderne pour étudier l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique [71]. La figure III. 33 représente les configurations d'équilibre des molécules inhibitrices sur la surface du Fe (110), la formation de l'orientation plate ou parallèle sur la surface de l'acier peut être attribuée à la distribution relativement égale des densités HOMO et LUMO sur la molécule entière (Interaction entre la molécule et les atomes de fer) [72]. L'énergie d'adsorption calculée, l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie totale sont présentées dans le tableau III.10. Les grandes valeurs négatives des énergies d'adsorption signifient que l'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe est forte et indique la spontanéité du processus d'adsorption [73]. Les valeurs élevées de E_{ads} pour L_1 , L_2 et L_3 reflètent la plus grande stabilité (interaction inhibiteur / surface) et augmentant par conséquent leurs efficacités d'inhibition [74]. Ce résultat est en accord avec les efficacités d'inhibition déterminées expérimentalement.

Tableau III.10 : Sorties et descripteurs calculés par la simulation dynamique moléculaire pour l'adsorption de L_1 , L_2 et L_3 sur la surface du Fe (1 1 0).

System	Total energy	Energie d'adsorption	Energie d'adsorption rigide	Energie de déformation	Energie de liaison
L1-Fe(110)	-118,2450	-454,1297	-304,8416	-149,2881	454,1297
L2-Fe(110)	-121,1682	-457,1874	-301,1639	-156,0234	457,1874
L3-Fe(110)	-126,4383	-446,0943	-318,1456	-127,9486	446,0943

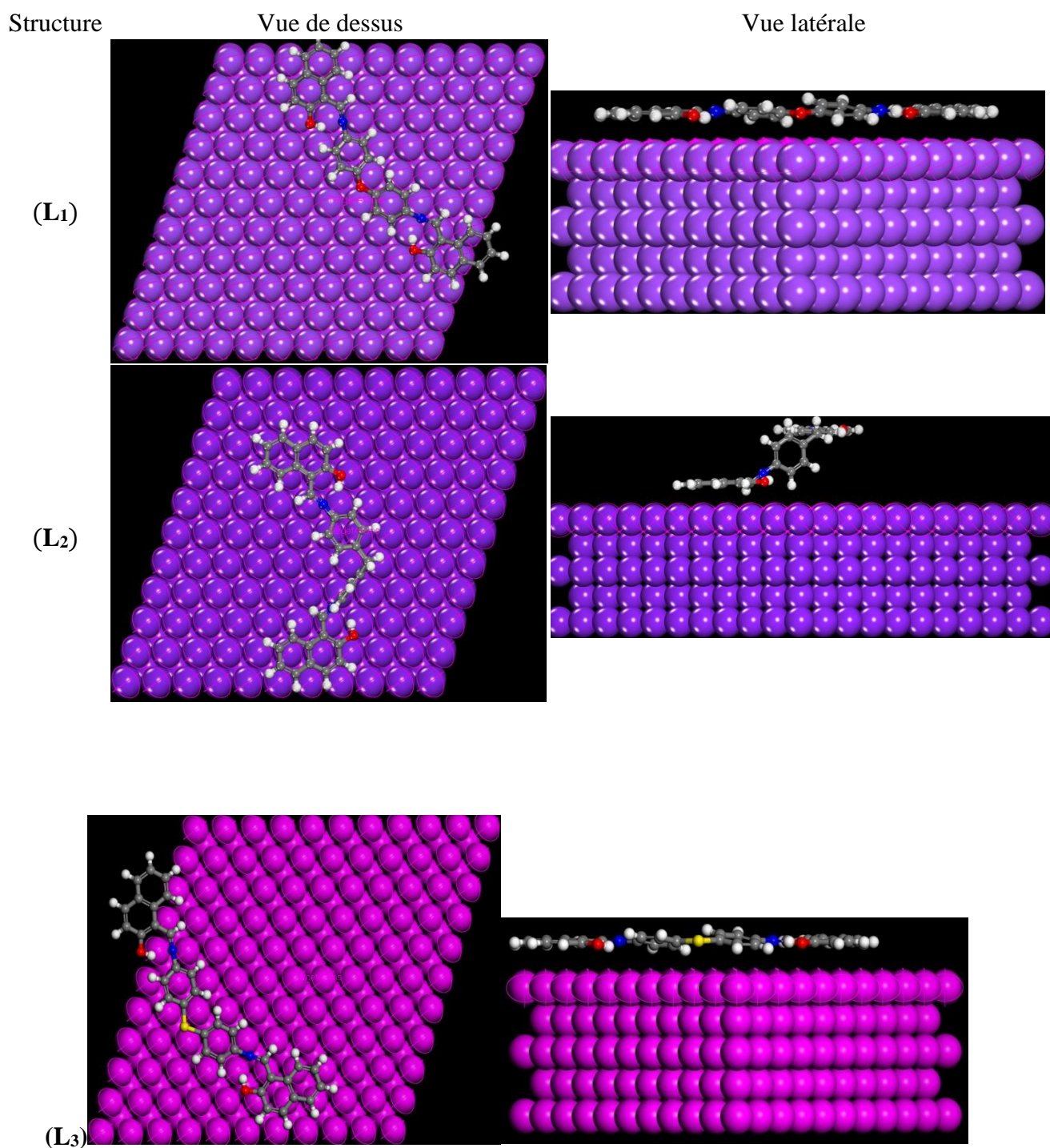


Figure III.33 : Configurations d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs L₁-L₃ sur la surface du Fe (1 1 0) obtenues par la simulation dynamique moléculaire.

Références

- [1] F. Averseng, P. G-Lacroix, I. Malfant, N. Périssé, et C. lepetit, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3797.
- [2] Y.P. Cai, C.Y. SU, AN. Wuxu, B.S. Kang, Y. X. Tong, H.Q. Liu et S. Jie, *Polyhedron.* 20 (2001) 657.
- [3] P.E. Aranha, J.M. Souza, S. Romera, L.A. Ramos, M.P.dos Santos, E.R. Dockal, E.T.G. Cavalheiro, *Thermochim. Acta.* 453 (2007) 13.
- [4] S. H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghoh, Ch. H. Hung et B. K.Ghosh, *Polyhedron.* 24 (2005) 1755.
- [5] R. Ramesh, S. Maheswaran, *J. Inorg. Biochem.* 96 (4) (2003) 457.
- [6] M. Hanif, Z.H. Chohan, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol Spectros.* 104 (2013) 468.
- [7] P. Tyagi, S. Chandra, B.S. Saraswat, *Spectroc. Acta. A: Mol and Biomol Spectros.* 134 (2015) 200.
- [8] N. Çolak and V.Kuşçu, *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 40 (3) (2012) 213.
- [9] A.A. Shanty, J.E. Philip, E.J. Sneha, M.R.P. Kurup, S. Balachandran, P.V. Mohanan, *Bioorg. Chem.* 70 (2017) 67.
- [10] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Boukazoula, S. Chafaa, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 41.
- [11] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (3) (2014) 239.
- [12] L.M. Rachid, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Derja, D.Villemin. *Les Technologies de Laboratoire. Volume 5 N°20* (2010).
- [13] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 93 (1996) 59.
- [14] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1937.
- [15] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.I. Venkatakrishna, *J Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1478.
- [16] R.S.Chaudhary, S. Sharma, *Indian J. Chem. Technol.* 6 (1999) 202.
- [17] El-Sayed M. Sherif, *J. Mater. Engineer and Performance.* 19 (2010) 873.
- [18] A. Barbosa da Silva, E. D'Elia, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [19] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaaa, *J. Elect. anal. Chem.* 801 (2017) 425.
- [20] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, *Mat. Chem. Phys.* 107 (2008) 153.
- [21] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123.

- [22] M.A. Hegazy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2610.
- [23] Z. Zhang, S. Chen, Y. Li, S. Li, L. Wang, *Corros. Sci.* 51 (2009) 291.
- [24] M.G. Hosseini, M. Ehteshamazadeh, T. Shahrabi, *Elect. Chim. Acta.* 495 (52) (2007) 3680.
- [25] K.S. Jacob, G. Parameswaran, *Corros. Sci.* 52 (2010) 224.
- [26] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234.
- [27] E.E. Ebneso, U.J. Ekpe, B. I. Ita, O.E. Offiong et U.J. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 79.
- [28] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484.
- [29] M. A. Quraishi, D. Jamal et M. Luqman, *Indian J. Chem. Technol.* 9 (2002) 479.
- [30] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21.
- [31] F. Bentiss, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 53 (2011) 487.
- [32] H.A. Sorkhabi, B. Shaabani et D. Seifzadeh, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 154.
- [33] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, *Corros. Sci.* 79 (2014) 5.
- [34] H. H. Hasan, E. Abdelghani et M. A. Amin, *Elect. Chim. Acta.* 52 (2007) 6359.
- [35] F. Mansfeld, *Corros.* 36 (1981) 301.
- [36] M. McCafferty et N. Hackerman, *J. Elect. Chem. Soc.* 119 (1972) 146.
- [37] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 71 (2017) 388.
- [38] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros.Sci.* 61 (2012) 1-9.
- [39] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, *Elect. Chim. Acta.* 52 (2007) 6386.
- [40] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 6462.
- [41] A. Fekry, M. Ameer, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7641.
- [42] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4 (2013) 1986.
- [43] O. M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2237.
- [44] M. Mahdavian, S. Ashhari, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1720.
- [45] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352.
- [46] R. Fuchs-Godec, V. Dolecek, *Colloids Surf A. Phys. Chem. Eng. Aspects.* 244 (2004) 73.
- [47] R. Yildiz, *Corros. Sci.* 90 (2015) 544.
- [48] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurment.* 99 (2017) 53.

- [49] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Measurement*. 94 (2016) 837.
- [50] M.A. Amin, M.M. Ibrahim, *Corros. Sci.* 53 (2011) 873.
- [51] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3367.
- [52] K. Ramya, R. Mohan, K.K. Anupama, A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.* 632 (2015) 149.
- [53] M. Yadav, S. Kumar, D. Behera, I. Bahadur, D. Ramjugernath, *Int. J. Electrochem Sci.* 9 (2014) 5235.
- [54] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582.
- [55] D. Wang, B. Xiang, Y. Liang, S. Song, Chao Liu, *Corros. Sci.* 85 (2014) 77-86.
- [56] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, *J. Electro. Chem. Soc.* 147 (2000) 1787.
- [57] N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4303.
- [58] J.R. Smith, S. Breakspear, S. A. Campbell, *Trans. Inst. Met. Finish.* 81 (2003) B26.
- [59] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 49.
- [60] M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M. Abo Elnga, *J. Mol. Struct. Theochem.* 959 (2010) 66.
- [61] M. Lashkari, M.R. Arshadi, *Chem. Phys.* 299 (2004) 131.
- [62] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, D. Ghobrini, K. Aiboud, 3rd International Conference on Control, Engineering & Information Technology, CEIT (2015), DOI :10.1109/CEIT.2015.7233032.
- [63] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, *Corros. Sci.* 51 (2009) 35.
- [64] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 90 (2015) 572.
- [65] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros.* 53 (1997) 617.
- [66] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50.
- [67] K.F. Khaled, K. Basic-Samaradzija, N. Hackerman. *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2515.
- [68] H. Ju, Z.P. Kai, Y. Li, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865.
- [69] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4554.
- [70] A.O. Yüce, B.D. Mert, G. Kardaş, B. Yazici, *Corros. Sci.* 83 (2014) 310.
- [71] S. Kaya, L. Guo, C. Kaya, B. Tüzün, I.B. Obot, R. Tourir, N. Islam, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 65 (2016) 522.
- [72] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, *Corros. Sci.* 87 (2014) 27.
- [73] S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün, I.Uğurlu, L.H. Madkour, M. Saraçoğlu, *J. Mol .Liq.* 219 (2016) 497.
- [74] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, *J. Taiwan Inst. Chem E.* 70 (2017) 331.

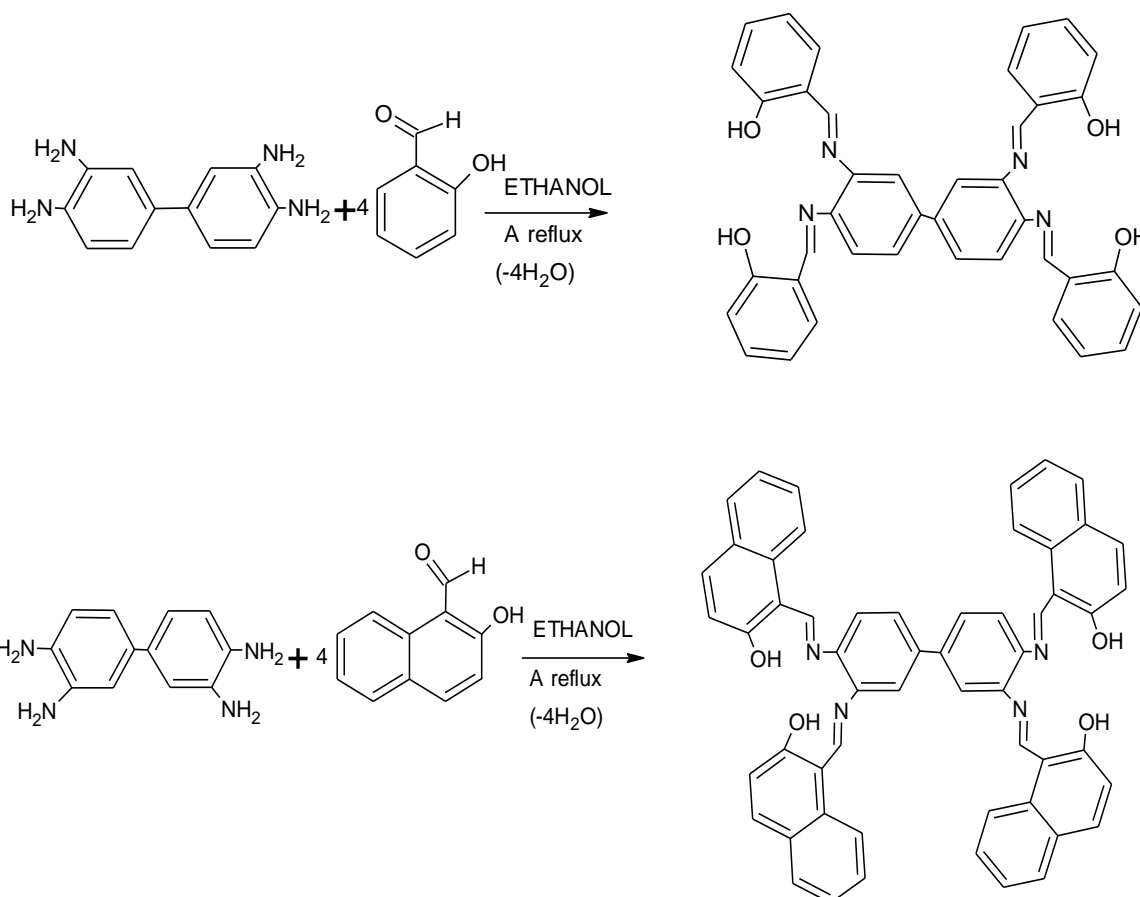
CHAPITRE IV
SYNTHESE ET COMPLEXATION DES LIGANDS
BASES DE SCHIFF

Notre travail consiste à préparer quelques bases de Schiff à partir de dérivés de la benzidine, en contact avec deux dérivés de l'aldéhyde salicylique.

IV. Synthèse et complexation

IV.1. Synthèse des ligands

On a choisi comme mode opératoire celui décrit par G. Venkatachalam et coll. [1] Sham M. Sondhiet coll. [2] et par Ali M. Ali et coll [3]. Cette méthode consiste à mettre la diamine aromatique 3,3'-diaminobenzidine ou le 3,3'-diméthoxybenzidine en contact avec l'aldéhyde salicylique pour donner le ligand L₄ ou L₆ et le 3,3'-diamino benzidine avec le 2-hydroxy-1-naphtalaldehyde pour donner le ligand L₅ respectivement dans une solution d'éthanol à chaud (à reflux) selon le schéma réactionnel suivant :



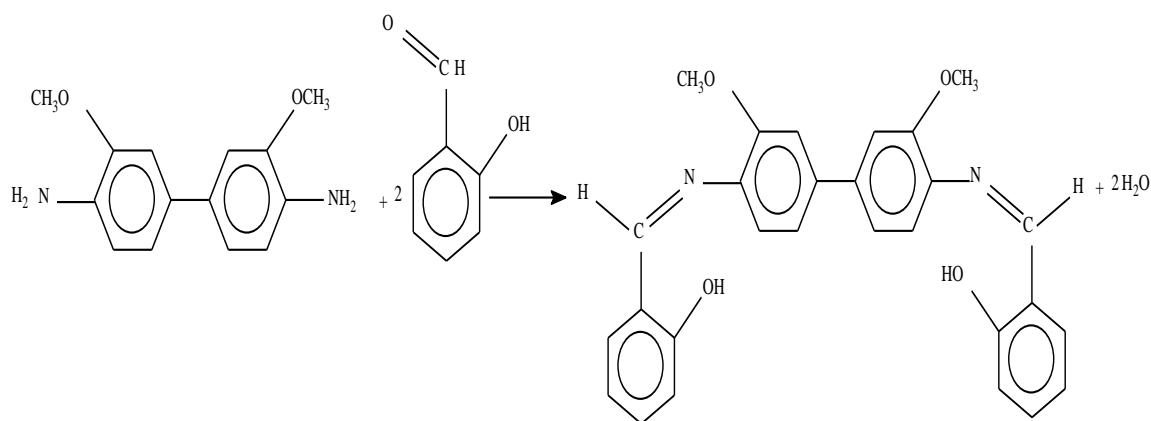


Schéma IV.1 : Procédure de la synthèse des ligands.

IV.1.1.a. Mode opératoire des dérivés de 3,3'-diaminobenzidine (L₄ et L₅)

Dans un ballon de 250 ml, on dissout 1mmole (0,214g) de 3,3'-diaminobenzidine dans 20 ml d'éthanol à reflux et sous agitation pendant 10 min, on ajoute après la solubilité totale du produit de départ goutte à goutte 4mmole (0,488g) d'aldéhyde salicylique ou 4 mmoles (0,688g) de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde dissout dans 15 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation thermique et à reflux pendant trois heures. Les produits obtenus sous forme d'un précipité solide sont récupérés par filtration sous vide, lavés deux fois avec l'éthanol chaud, séchés sous vide. Le ligand L₄ est de couleur jaune virant vers l'orange est récupéré avec un rendement de 71,31% et un point de fusion 241°C, le ligand L₅ est rouge brique avec un rendement de 54,97% et un point de fusion de 236°C. La recristallisation a été faite dans le toluène à chaud.

IV.1.1.b. Mode opératoire de dérivés de 3,3'-diméthoxybenzidine (L₆)

Dans un ballon de 100 ml, on introduit, 1 mmol (0,244g) de 3-3'diméthoxydebenzidine dans 15 ml d'éthanol à chaud, à laquelle on ajoute après dissolution totale, goutte à goutte, 2 mmol (0,212g) de salicylaldéhyde dissout dans 10 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu dans ces conditions pendant 3 heures à reflux et sous agitation. Après refroidissement et filtration sous vide on récupère un précipité marron avec un rendement de 65 % et un point de fusion de 163°C.

La réaction de formation du ligand L_6 suit le mécanisme réactionnel décrit dans le Schéma suivant :

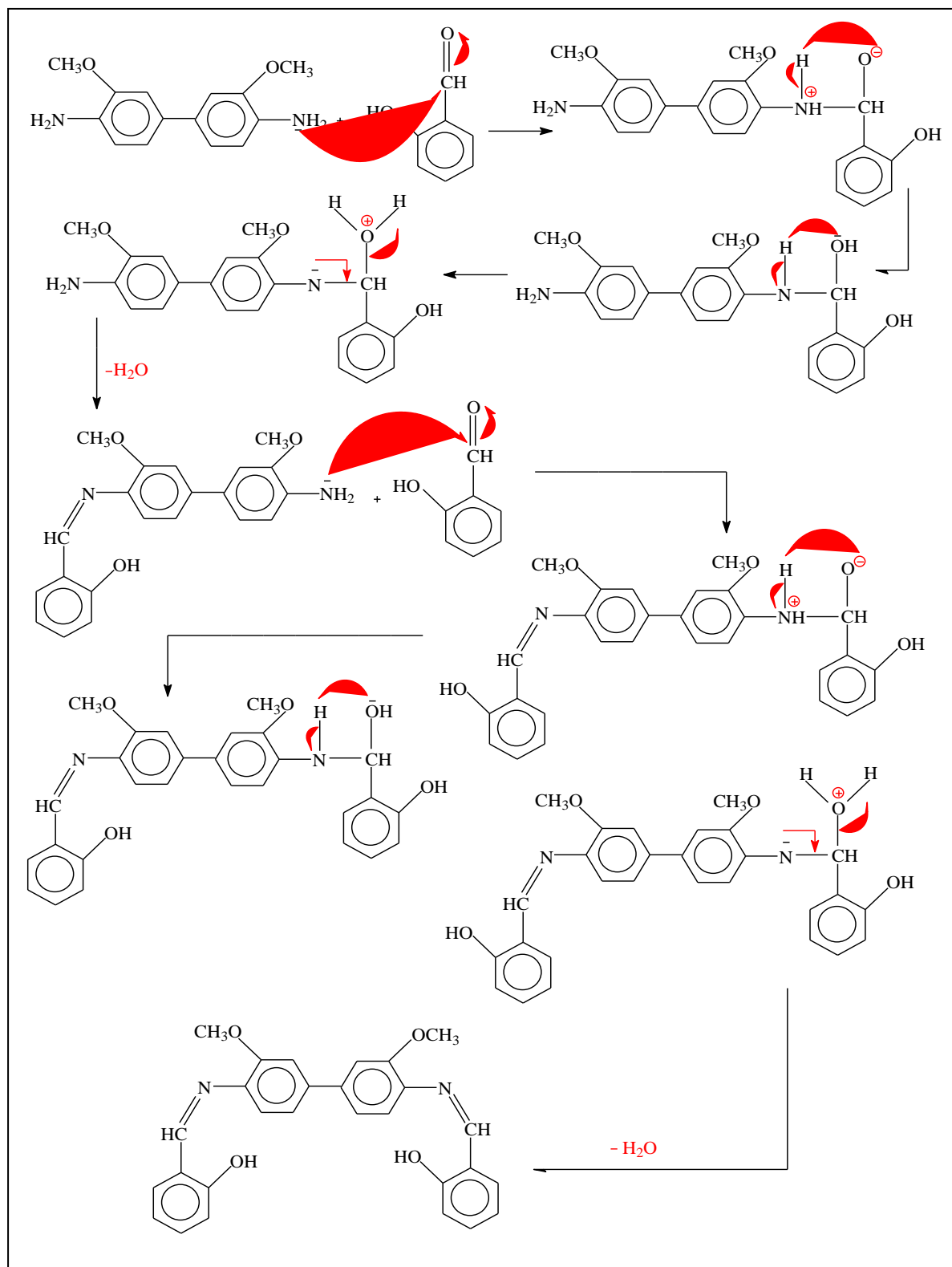


Schéma IV.2 : Mécanisme réactionnel pour la synthèse du Ligand L_6 ($C_{28}H_{24}N_2O_4$).

IV.1.2. Synthèse des complexes bases de Schiff

Pour la préparation des complexes, nous avons choisi la méthode décrite par A. Abdirizak et coll. [4] et P.J. McCarthy et coll. [5].

a. Mode opératoire des complexes des ligands L₄ et L₅

La synthèse des complexes consiste à ajouter goutte à goutte une solution d'une mmole de sel de métal hydraté sous forme de chlorures ($MCl_2 \cdot nH_2O$) avec ($M = Cu$ et Co) dissoute dans 15 ml d'éthanol à une solution d'une mmole (0,1g) de ligand L₄ (le 3,3',4,4'-tétra [salicylaldéhydeimino] diphenyle) dissout dans 20 ml de toluène (C_7H_8) à chaud ou 1 mmole (0,1g) du ligand L₅ (le 3,3',4,4'-tétra [2-hydroxy-1-naphtaldéhyde imino] diphenyle) dissout dans le même volume de toluène.

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant huit heures. Après refroidissement, le précipité formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par l'éthanol chaud, séché sous vide. Le complexe de Cu(II) du ligand L₄ est de couleur marron clair avec un rendement de 80,08 % tandis que le complexe de Co(II) est rouge brique avec un rendement de 39,70%, le complexe de Cu(II) du ligand L₅ est marron avec un rendement de 48.69% et celui de Co(II) est marron (85,62%), leurs points de fusion $> 260^\circ C$.

Les processus de la synthèse sont représentés selon les schémas réactionnels suivants :

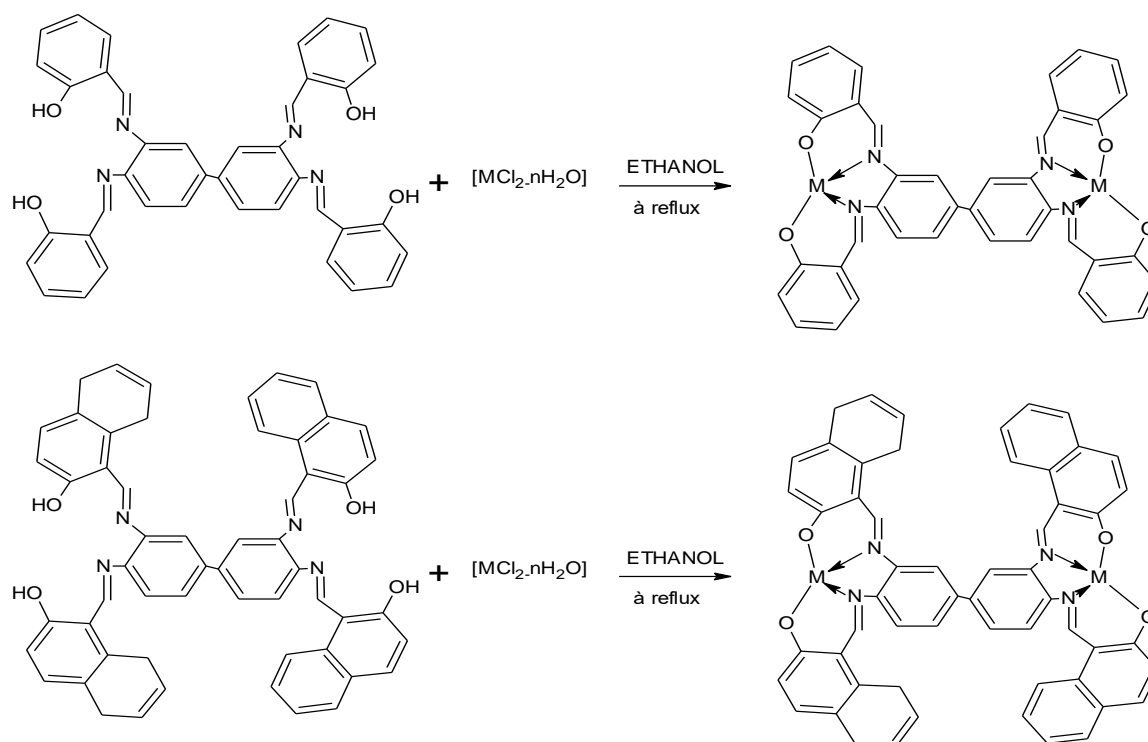


Schéma IV.3 : Réactions générales de la synthèse des complexes des ligands L₄ et L₅.

a'. Mode opératoire des complexes du ligand L₆

La synthèse des complexes consiste à dissoudre dans un ballon de 100 ml, 2 mmole (0,1g) de ligand L₆ dans 10 ml de chloroforme, puis on ajoute goutte à goutte 2 mmole de sel de métal hydraté sous forme de chlorures de métal ($MCl_2 \cdot nH_2O$, $M = Cu, Co$) dissout dans 10 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique et à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement, nous avons obtenu des précipités récupérés par filtration sous vide. Tous les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme de poudres colorées, le complexe de cuivre est marron noir et le complexe de cobalt est vert. Dans la plupart des cas, ils ne montrent pas un point de fusion net, mais nous remarquons une décomposition >260 .

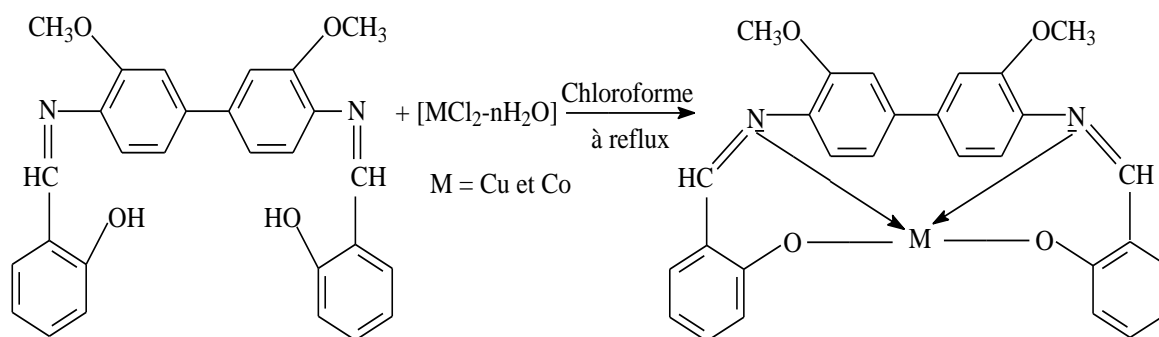


Schéma IV.4 : Réaction générale de la synthèse des complexes du ligand L₆.

b. Identification

Les produits synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir :

1. la spectroscopie infra rouge (IR).
2. La spectroscopie Ultra-violet-visible (UV-Vis).
3. La résonance magnétique nucléaire de proton (RMN¹H).
4. La pureté du ligand et de ses complexes est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec comme éluant le dichlorométhane. Tous les complexes synthétisés sont sous forme de poudre et présentent une solubilité très faible dans les solvants organiques, à l'exception du DMF et le DMSO.

IV.2. Caractérisation des ligands L₄, L₅, L₆ et de leurs complexes

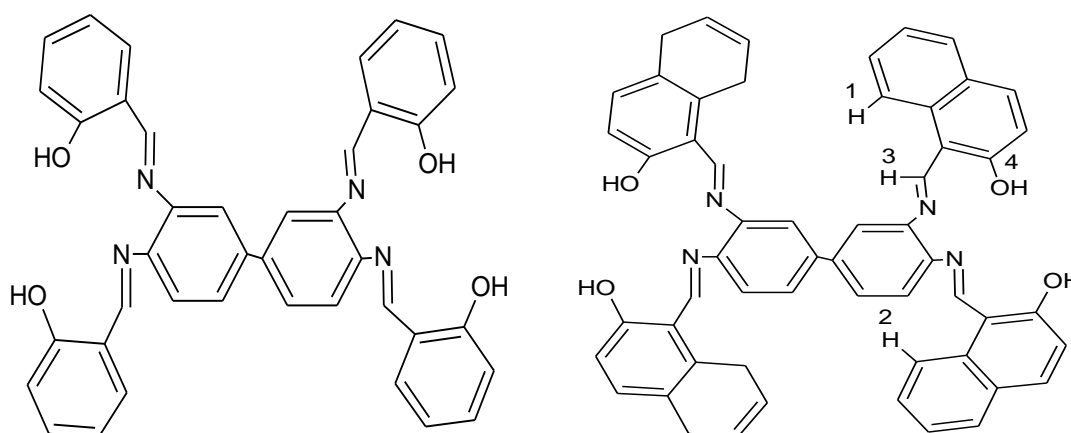
IV.2.1. Caractérisation des ligands

IV.2.1.a. Etude spectroscopique

Ligand (L₄) 3,3', 4,4'-tétra [salicylaldéhydeimino] diphényle (bis-salophen) (C₄₀H₃₀N₄O₄) est de couleur jaune virant vers l'orange.

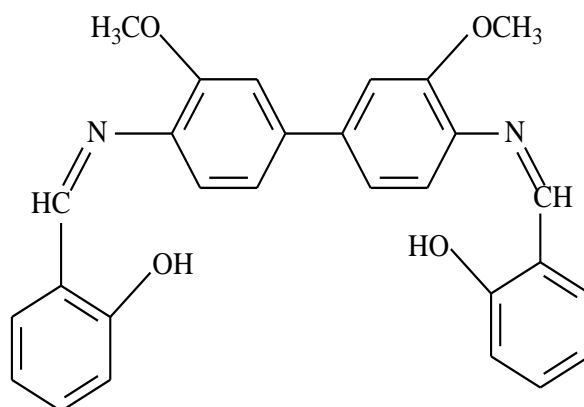
Ligand (L₅) 3,3', 4,4'-tétra [2- hydroxy -1-naphtaldéhyde imino] diphényle (bis-naphophen) (C₅₆H₃₈N₄O₄) est de couleur rouge brique.

Ligand (L₆) 4,4'-bis (salicylideneimino) 3,3'-diméthoxybiphényle (C₂₈H₂₄N₂O₄) est de couleur marron.



Ligand L₄

Ligand L₅



Ligand L₆

L'enregistrement des spectres infrarouge (IR), UV-visible nous a permis de tirer les informations suivantes présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2.

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

Fréquences Ligands	γ (C=N)	γ (C-O)	γ (C-H) _{ali}	γ (C-H) _{aro}	γ (O-H)	γ (N-H)	γ (C=C)
Ligand L₄	1600	1270	2950	3090	3590	-	-
Ligand L₅	1610	1350	2890	3080	3590	-	-
Ligand L₆	1613	1286	2962 (CH ₃) 1330	3100	3449	-	1492,52
Amine de L₆	-	1225	2955	3050	-	3425- 3341	1504

Tableau IV.2 : Valeurs des bandes d'absorption à partir de l'UV-vis.

Composés	λ_{max} (nm)			Abs (DO)		
Ligand L₄	274,0	346,0	384,0	0,906	0,960	0,900
Ligand L₅	326,0	368,0	452,0	0,674	0,529	1,251
Ligand L₆	285	388		0,739	2,10	
Amine de L₆	313			2,100		

Tableau IV.3 : Valeurs des bandes d'absorption à partir de RMN¹H.

Ligand L₄	
$\delta\text{H}_1 = 6,9$ ppm : C-H aromatique	$\delta\text{H}_2 = 7,9$ ppm : C-H aromatique
$\delta\text{H}_3 = 8,8$ ppm : CH=N (imine)	$\delta\text{H}_4 = 14,8$ ppm (t ; 2H) : OH phénolique
Ligand L₅	
$\delta\text{H}_1 = 6,2$ ppm : C-H aromatique	$\delta\text{H}_2 = 6,6$ ppm : C-H aromatique
$\delta\text{H}_3 = 83$ ppm : CH=N (imine)	$\delta\text{H}_4 = 12,3$ ppm (m ; 2H) : OH phénolique

IV.2.2. Caractérisation des complexes**IV.2.2.a. Caractérisation des complexes de cuivre****Tableau IV.4** : Données spectrales pour le complexe de cuivre (II).

Spectre infrarouge Cu (II) L₄			
ν (O-H)	3432,6 cm ⁻¹	ν (C=C)	1450 cm ⁻¹
ν (C-N)	1185,85cm ⁻¹	ν (C-O)	1376,5 cm ⁻¹
ν (C=N)	1609,88 cm ⁻¹	ν (Cu-N)	418,63 cm ⁻¹
	ν (Cu-O)	545 cm ⁻¹	
Spectre UV-vis Cu (II) L₄			
$\lambda_1 = 328,2$ nm	(abs: 0,392)	$\lambda_2 = 439,57$ nm	(abs: 0,412)
Spectre infrarouge Cu (II) L₅			
ν (O-H)	3450,9 cm ⁻¹	ν (C=C)	1529,04 cm ⁻¹
ν (C-N)	1385,85cm ⁻¹	ν (C-O)	1358,1 cm ⁻¹
ν (C=N)	1612,93 cm ⁻¹	ν (Cu-N)	491,85 cm ⁻¹
	ν (Cu-O)	554,38 cm ⁻¹	
Spectre UV-vis Cu (II) L₅			
$\lambda_1 = 274,9$ nm	(abs: 0,710)	$\lambda_2 = 336,04$ nm	(abs: 0,309)
		$\lambda_3 = 444,27$ nm	(abs: 0,562).
Spectre infrarouge Cu (II) L₆			
ν (O-H)	3448 cm ⁻¹	ν (C=N)	1638 cm ⁻¹
ν (C-H _{ali})	2916 cm ⁻¹	ν (C=C)	1566 cm ⁻¹
ν (C-H _{ali}) de CH ₃	1458 cm ⁻¹	ν (C-O)	1244 cm ⁻¹
ν (Cu-O)	663 cm ⁻¹	ν (Cu-N)	416 cm ⁻¹
Spectre UV-vis Cu (II) L₆			
$\lambda_1 = 420,8$ nm	(abs : 0,35)	$\lambda_2 = 315$ nm	(abs : 0,35)

IV.2.2.b. Caractérisation des complexes de cobalt

Tableau IV.5 : Données spectrales du complexe de cobalt (II).

Spectre infrarouge Co (II) L₄			
ν (O-H)	3423,44 cm ⁻¹	ν (C=C)	1519,89 cm ⁻¹
ν (C-N)	1185,85 cm ⁻¹	ν (C-O)	1374,98 cm ⁻¹
ν (C=N)	1609,88 cm ⁻¹	ν (Co-N)	415,58 cm ⁻¹
	ν (Co-O)		563,54 cm ⁻¹
Spectre UV-vis Co (II) L₄			
$\lambda_1 = 335,75$ nm	(abs: 0,424)	$\lambda_2 = 486,69$ nm	(abs: 0.283)
Spectre infrarouge Co (II) L₅			
ν (O-H)	3405,14 cm ⁻¹	ν (C=C)	1529,04 cm ⁻¹
ν (C-N)	1185,85 cm ⁻¹	ν (C-O)	1393,29 cm ⁻¹
ν (C=N)	1615,98 cm ⁻¹	ν (Co-N)	427,79 cm ⁻¹
	ν (Co-O)		563.54 cm ⁻¹
Spectre UV-vis Co (II) L₅			
$\lambda_1 = 326,57$ nm	(abs: 1,785)	$\lambda_2 = 370,03$ nm	(abs: 1,386)
	$\lambda_3 = 487,92$ nm		(abs: 1,187)
Spectre infrarouge Co (II)L₆			
ν (O-H)	3414 cm ⁻¹	ν (C=N)	1634 cm ⁻¹
ν (C-H _{ali})	2940 cm ⁻¹	ν (C=C)	1456,7 cm ⁻¹
ν (C-H _{ali}) de CH ₃	1374 cm ⁻¹	ν (C-O)	1278 cm ⁻¹
ν (Co-N)	757 cm ⁻¹	ν (Co-O)	496 cm ⁻¹
Spectre UV-vis Co (II) L₆			
$\lambda_1 = 318$ nm	(abs : 1,87)	$\lambda_2 = 391$ nm	(abs : 1,91)

IV.3. Discussion des résultats (Voir annexe des figures)**IV.3.a. Spectre infrarouge (IR)**

Les spectres IR des ligands et de de leurs complexes de Cu(II) et de Co(II) montrent un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de vibration du groupement phénolique située entre 3410-3590 cm^{-1} après complexation [6,7], ce qui indique la coordination de ce groupe à l'ion métallique sans déprotonation [8]. L'apparition d'une bande intense située à (1600-1616) cm^{-1} assignée à la fonction imine (CH=N) [9,10], subit un déplacement hypsochrome dans le cas des complexes. Ceci confirme la coordination des cations métalliques avec les sites donneurs des ligands qui se fait à travers l'oxygène et l'azote des groupements phénoliques et imine respectivement [11]. La bande (C-O) observée à (1244-1400) cm^{-1} subit un déplacement vers des valeurs positives pour les complexes par rapport aux ligands. La coordination des ions métalliques avec les sites donneurs des ligands est confirmée par l'apparition des bandes d'absorption de faible intensité entre 400-760 cm^{-1} attribuées aux fréquences de (M-N) et (M-O) respectivement. [12, 13, 14]

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

Tableau IV.6 : Valeurs des bandes d'absorption en cm^{-1} des spectres infrarouge des ligands et leurs complexes.

Fréquences Composés	ν (C-O)	ν (C=N)	ν (O-H)	ν (M-N)	ν (M-O)
Ligand L₄	1270	1600	3590	-	-
Cu (II) L₄	1376,5	1609,88	3432,6	418,63	545
Co (II) L₄	1374,98	1609,88	3423,44	415,58	563,54
Ligand L₅	1350	1610	3590	-	-
Cu (II) L₅	1358,21	1612,93	3450,9	491,85	554,38
Co (II) L₅	1393,29	1615,98	3405,14	427,79	563,54
Ligand L₆	1286	1613	3449	-	-
Cu (II) L₆	1244	1638	3448	416	663
Co (II) L₆	1278	1634	3414	469	757

IV.3.b. Spectroscopie ultraviolette (UV-vis)

Les spectres d'absorption UV-vis des ligands et de leurs complexes enregistrés dans le domaine 200-800 nm dans le DMF, présentent des bandes d'absorption entre 230 et 320 nm assignées à la transition $\pi - \pi^*$ (ou l'excitation des électrons de la liaison π du noyau aromatique) [15], et des bandes situées entre 320 et 390 nm dues aux transitions $n-\pi^*$ des ligands [16,17, 18]. On note des modifications dans l'allure des spectres des complexes, qui se traduisent par un déplacement bathochrome assigné à l'interaction de transfert de charge intramoléculaire [19, 16]. Aussi une bande entre 400-500 nm confirme la formation du cation radicalaire stable [20].

IV.3.c. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H)

Les spectres RMN¹H des ligands L₄ et L₅ sont presque similaires avec un léger déplacement des pics vers les valeurs inférieures du ligand L₄ par rapport au ligand L₅ [2].

IV.4. Etude par voltampérométrie cyclique des ligands L₄, L₅ et de leurs complexes de cobalt (II).

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement électrochimique des deux ligands et de leurs complexes de Co (II) à concentration $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, par voltampérométrie cyclique en milieu diméthylformamide (DMF), en présence de tétrabutyl ammonium hexafluoro phosphate (Bu_4NPF_6 0.1M) sur électrode de carbone vitreux de 2 mm de diamètre. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). Le domaine d'électroactivité de la solution électrolytique (DMF- Bu_4NPF_6 , 0,1 M) se situe entre -1800 et +1800 mV/ ECS (figure IV.1).

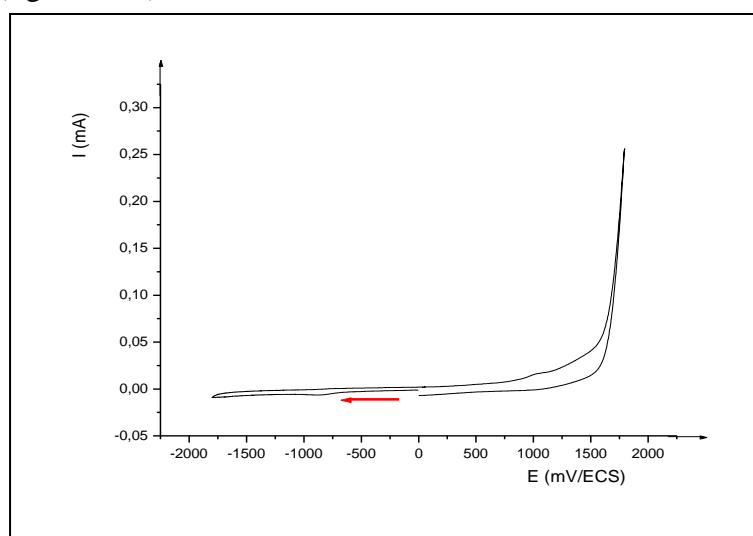


Figure IV.1: Voltampérogramme du sel support Bu_4NPF_6 dans DMF 0,1 M, $v= 100 \text{ mV/s}$

E_T : CV.

IV.4.a. Comportement électrochimique du ligand L₄

Le voltampérogramme d'oxydation du ligand L₄ (3,3', 4,4'-tétra [salicylaldéhydeimino] biphenyle), enregistré à une concentration 2.5×10^{-3} M entre 0 et +1800 mV/ECS à une vitesse de balayage 100 mV/ECS montre un pic anodique situé à 1008 mV/ECS attribué à l'oxydation du groupement phénolique [21]. (figure IV.2).

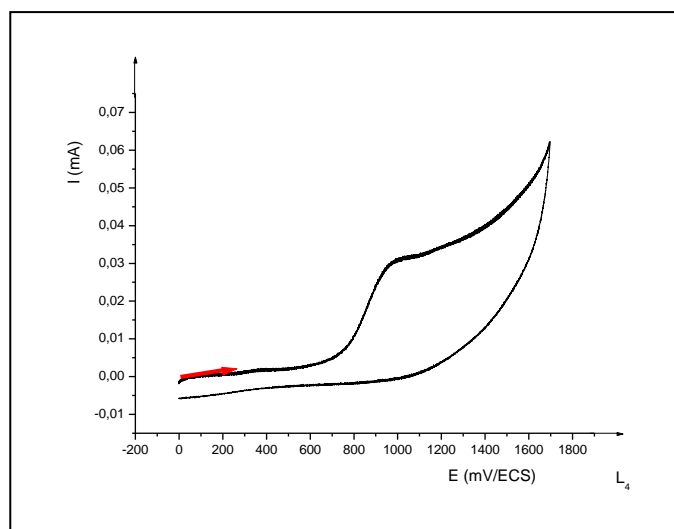
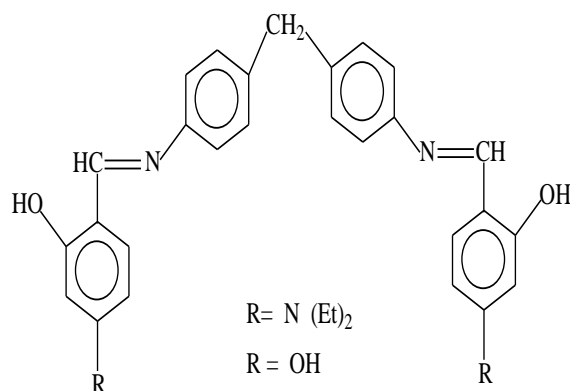


Figure IV.2 : Voltampérogramme du ligand L₄ enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS, $2,5 \times 10^{-3}$ M entre 0 et +1800 mV/ECS dans DMF- Bu₄NPF₆ 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

Cette attribution de potentiel du pic au groupement phénolique a été confirmée aussi au cours de la préparation de mon mémoire de magister pour deux ligands bases de Schiff : le 4,4'-bis [4-diéthylaminosalicylaldéhyde] diphenyle diimino méthane et le 4,4'-bis [2,4-dihydroxy benzaldéhyde] diphenyle diimino méthane en ajoutant du tétraéthyle ammonium hydroxyde (TEAH) (figure IV.3 et IV.4). Après addition d'une goutte de TEAH, on a constaté un déplacement de 200 mV/ECS et une diminution de l'intensité de ce pic (figure IV.3) tandis qu'en présence de deux gouttes de TEAH, on a noté la disparition totale de ce dernier (figure IV.4) confirmant ainsi la déprotonation du groupement phénolique.



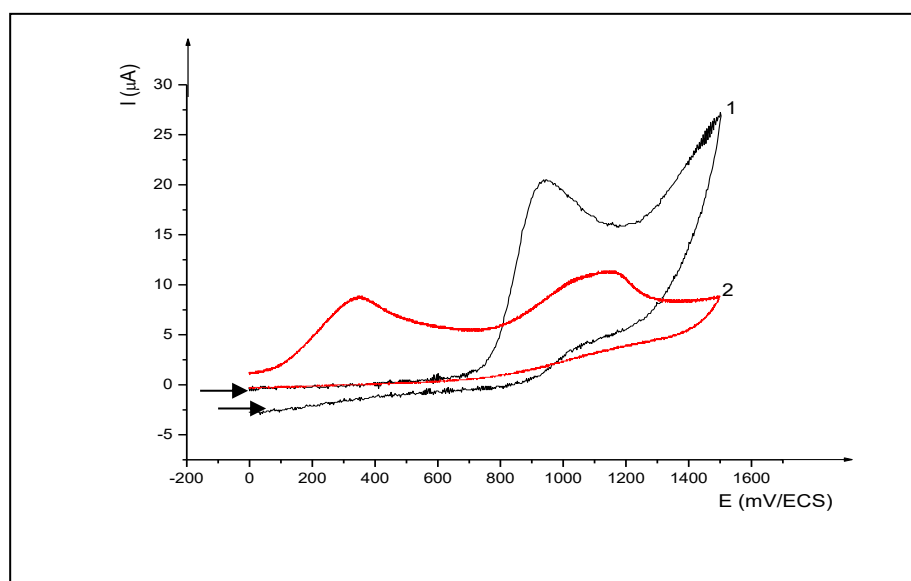


Figure IV.3 : Voltampérogramme du ligand 4,4'-bis [4-diéthylaminosalicylaldéhyde] diphenyle diimino méthane (étudié en magister) $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF-TBAP 0,1 M, $v=100$ mV/s, E_T : Pt, (1) : en absence de goutte. (2) : en présence d'une goutte de TEAH.

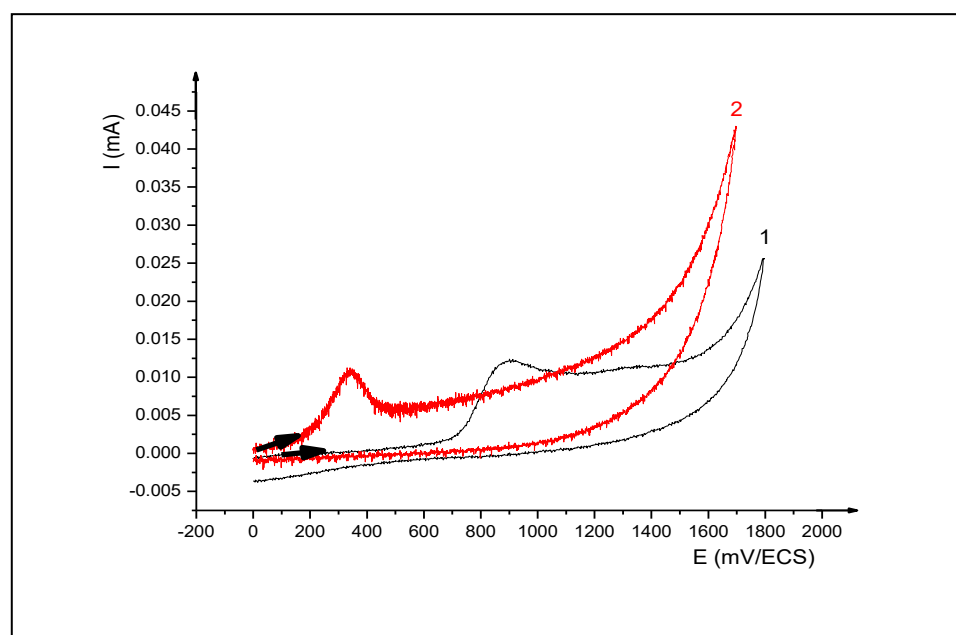


Figure IV.4 : Voltampérogramme du ligand 4,4'-bis [2,4-dihydroxy benzaldéhyde] diphenyle diimino méthane (étudié en magister) $7,5 \times 10^{-3}$ M dans le DMF-TBAP 0,1 M, $v=100$ mV/s, E_T C.V (1) : en absence de goutte, (2) : après addition de deux gouttes de TEAH.

Le voltampérogramme de réduction du ligand L_4 effectué entre 0 et -1800 mV/ECS présente deux pics cathodiques situés à -815 et -1571 mV/ECS dont le dernier est attribué à la réduction du groupement imine $-CH=N-$ [21,22] (figure IV.5).

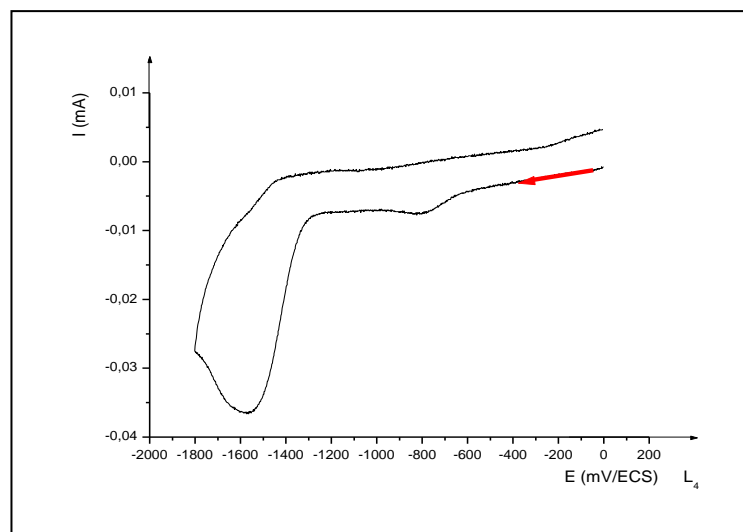


Figure IV.5 : Voltampérogramme du ligand L_4 effectué entre 0 et -1800 mV/ECS, $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage (figure IV.6).

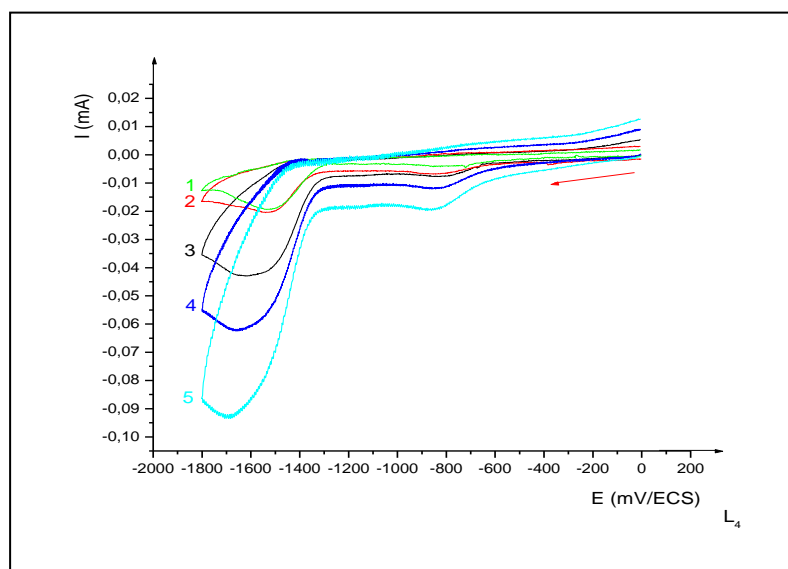


Figure IV.6 : Evolution des voltampérogrammes de réduction du ligand L_4 , $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, E_T : CV en fonction de la vitesse de balayage, (1):25, (2):50, (3):100,(4):200, (5):400 mV/s.

Le tracé de la courbe $-I_{p_c} = f(V^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, ce qui indique que l'étape limitante est contrôlée uniquement par la diffusion. (figure IV.7).

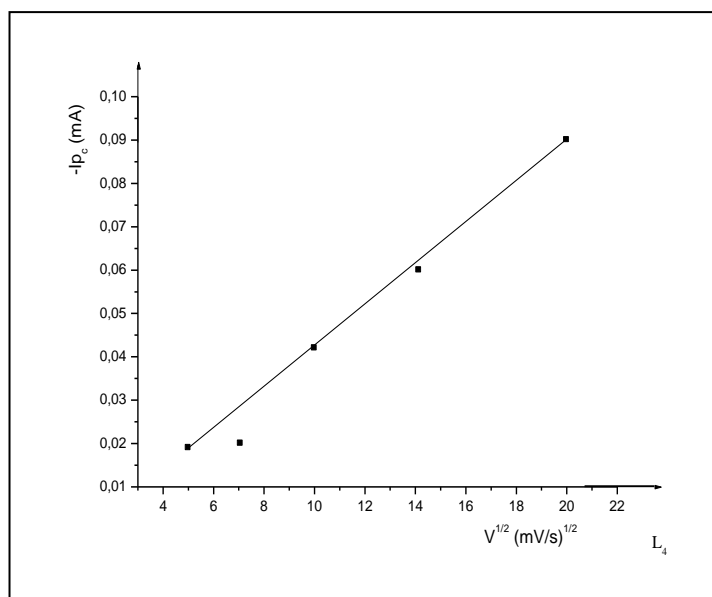


Figure IV.7: Variation de l'intensité de courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L_4 , $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M à différentes vitesses de balayage.

Le voltampérogramme cyclique du ligand L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M, enregistré entre -1800 et +1800 mV/ECS et à une vitesse de balayage 100 mV/ECS, présente trois pics anodiques à 207, 1029 et 1520 mV/ECS dont les deux premiers sont attribués à la réoxydation de l'imine (C=N) et à l'oxydation du groupement phénolique respectivement. Dans le domaine cathodique, on note l'apparition de deux pics situés à -805 et -1629 mV/ECS, ce dernier est attribué à la réduction de la fonction imine (figure IV.8).

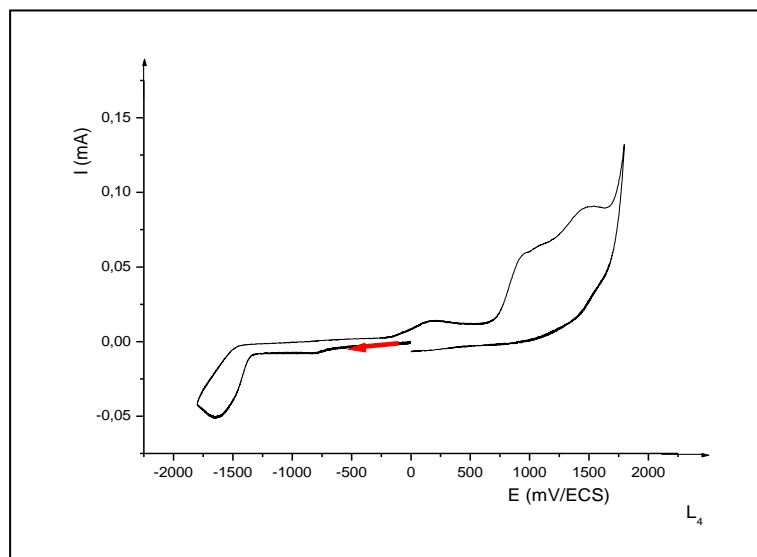


Figure IV.8 : Voltampérogramme du ligand L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M effectué entre -1800 et +1800 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

IV.4.b. Comportement électrochimique du ligand L_5

Le voltampérogramme d'oxydation du ligand L_5 (3,3', 4,4'-tétra [2-hydroxy 1-naphtaldéhyde imino] biphenyle) $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS, sur électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage 100 mV/ECS présente deux pics situés à +962 et +1294 mV/ECS dont le deuxième est attribué à l'oxydation du groupement phénolique. (figure IV.9).

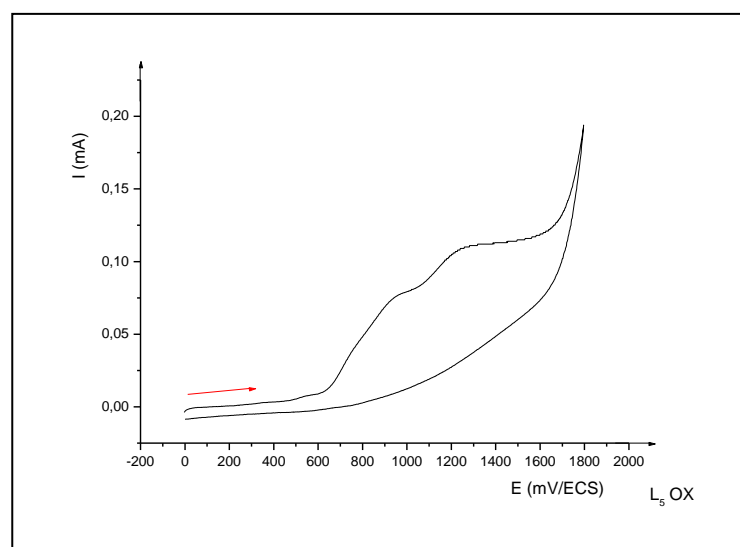


Figure IV.9 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3}$ M effectué entre 0 et +1800 mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

Le voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$, enregistré entre -1900 et $+1900$ mV/ECS et à une vitesse de balayage 100 mV/ECS (quatre balayages), présente trois pics anodiques à $+185$, $+986$ et $+1264$ mV/ECS, le premier pic est dû à la réoxydation de l'imine (C=N), le dernier est attribué à l'oxydation du groupement phénolique. Dans le domaine cathodique, on observe l'apparition de deux pics situés à -973 et -1595 mV/ECS, ce dernier est dû à la réduction du groupement imine. Ces balayages successifs (figure IV.10) mettent en évidence la diminution de l'intensité du pic d'oxydation du groupement phénolique. Ceci suggère un phénomène de blocage partiel qui se produit sur la surface de l'électrode [23].

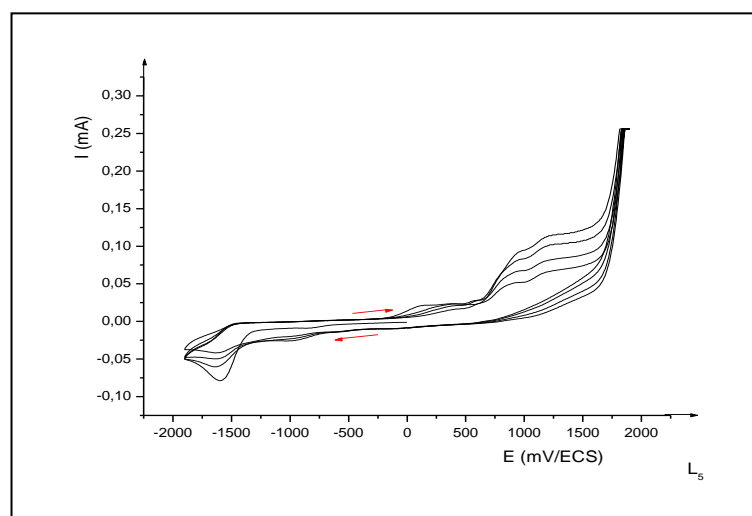


Figure IV.10 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre -1900 et $+1900$ mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 $0,1$ M, $v = 100$ mV/s E_T : CV.

Le voltampérogramme du ligand L_5 enregistré entre -1900 et $+800$ mV/ECS montre un pic d'oxydation anodique à 208 mV/ECS qui est probablement dû à la réoxydation du produit issu de la réduction à -1610 mV/ECS (figure IV. 11).

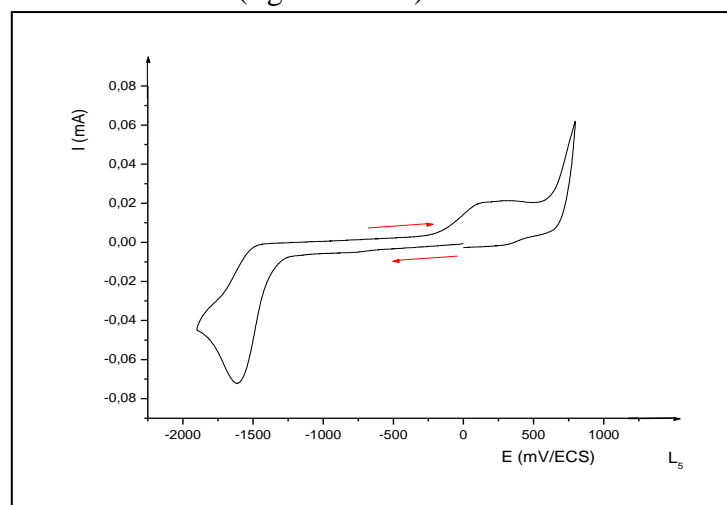


Figure IV.11 : Voltampérogramme du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre -1900 et $+800$ mV/ECS, dans DMF- Bu_4NPF_6 $0,1$ M, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

Après l'étude du comportement électrochimique du ligand L_4 et L_5 dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M sur électrode de carbone vitreux, nous avons procédé dans les mêmes conditions à l'étude du comportement électrochimique de leurs complexes de cobalt.

IV.4.c. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) L_4

Le voltammogramme du complexe de Co (II) du ligand L_4 enregistré entre -1650 et +700 mV/ECS (figure IV.12) montre deux pics anodiques à -1070 et +154 mV/ECS qui peuvent être attribués au transfert de charge $Co^0 \rightarrow Co^I$ et $Co^I \rightarrow Co^{II}$ [24, 25].

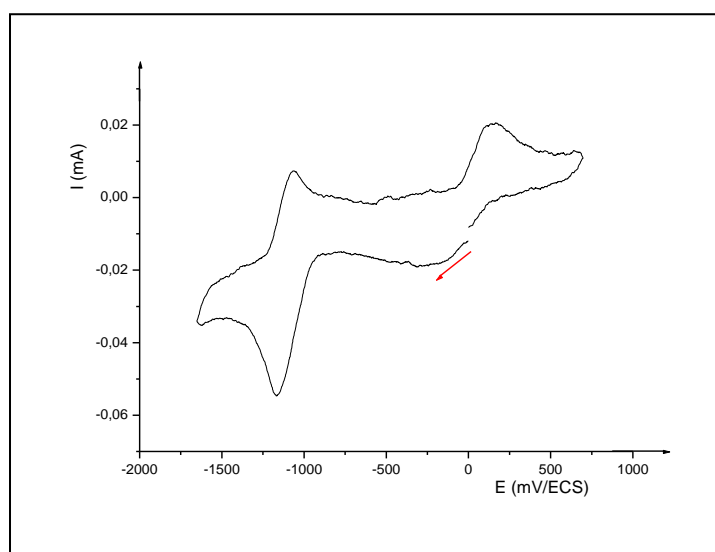


Figure IV.12 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) L_4 $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre -1650 et +700 mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v=100$ mV/s, E_T : CV.

Sur le voltammogramme de réduction du complexe de Co(II) du ligand L_4 enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS, on peut distinguer au balayage aller, trois pics cathodiques à -384, -1161 et à -1888 mV/ECS correspondant à la réduction du $Co(II) \rightarrow Co(I)$, $Co(I) \rightarrow Co(0)$ et à la réduction de l'imine respectivement [26]. Au balayage retour, on observe un pic anodique à -1067 mV/ECS (figure IV.13).

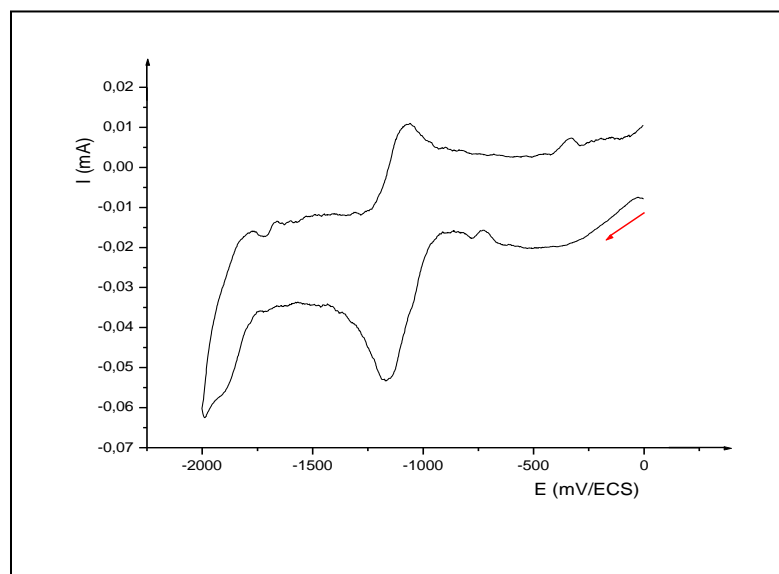


Figure IV.13 : Voltampérométrie du complexe de Co (II) du ligand L_4 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v=100 mV/s$, E_T : CV.

IV.4.d. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) L_5

Le voltampérométrie d'oxydation du complexe de Co (II) du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS présente (figure IV.14) un pic anodique à +1260 mV/ECS dû à l'oxydation du groupement phénolique (-OH).

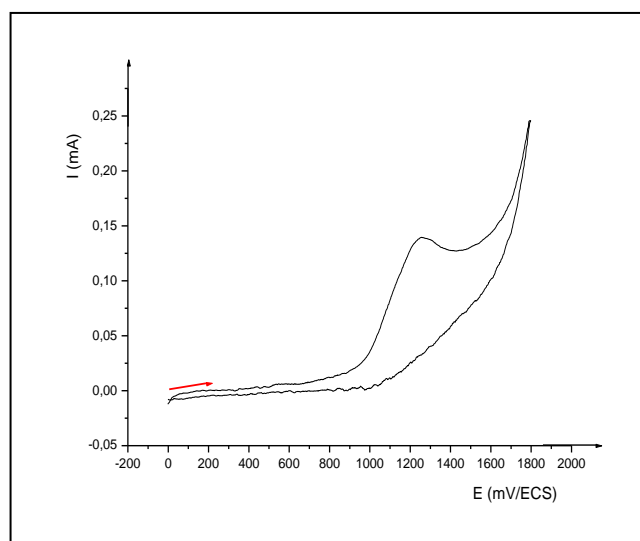


Figure IV.14 : Voltampérométrie du complexe de Co (II) du ligand L_5 enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS dans DMF- Bu_4NPF_6 0.1M, $v = 100 mV/s$, E_T : CV.

Le complexe de Co (II) du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre -1800 et $+1800$ mV/ECS présente deux pics cathodiques situés à $-1138,6$ et $-1627,6$ mV/ECS et deux pics anodiques à -1056 et à $+1236,4$ mV/ECS respectivement. Ce dernier pic est dû à l'oxydation du groupement phénolique (-OH) (figure IV.15). Le pic observé à $-1138,6$ mV/ECS est dû à la réduction du Co (II) en Co (I), le pic situé à $-1627,6$ mV/ECS correspond à la réduction de l'imine dans le complexe.

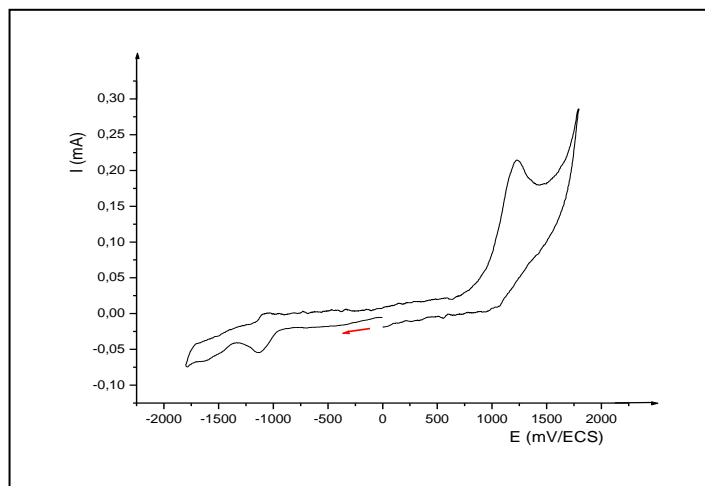


Figure IV.15 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) du ligand L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre -1800 et $+1800$ mV/ECS, dans le DMF- Bu_4NPF_6 $0,1 M$, $v=100$ mV/s, E_T : CV.

Un balayage de potentiel effectué entre -1400 et $+700$ mV/ECS laisse apparaître deux pics anodiques à $-945,6$ et $+220$ mV/ECS et deux pics cathodiques à $-529,6$ et à -1140 mV/ECS. Les pics observés à $-529,6$ et à -1140 mV/ECS sont dus à la réduction du Co (II) en Co (I) et du Co (I) en Co (0) respectivement (figure IV.16).

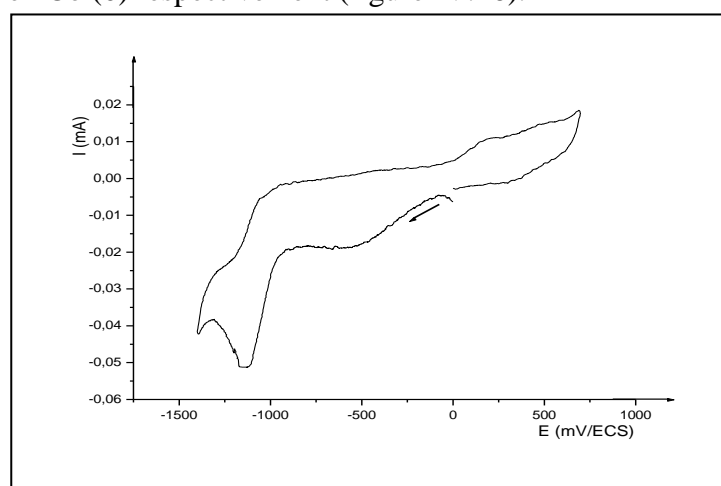


Figure IV.16: Voltampérogramme du complexe de cobalt (II) L_5 $2,5 \times 10^{-3} M$ dans DMF- Bu_4NPF_6 $0,1 M$, $v = 100$ mV/s, E_T : CV.

IV.5. Etude du comportement électrochimique de l'amine, du ligand L₆ et son complexe de Co (II)

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement électrochimique du ligand L₆, de son amine et de son complexe de Co(II) par voltampérométrie cyclique en milieu (DMF), en présence de Bu₄NPF₆ sur électrode de platine (1 mm de diamètre). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS).

Le domaine d'électroactivité de notre solution électrolytique (DMF-Bu₄NPF₆, 0,1M) se situe entre -2000 et +2000 mV/ECS (figure IV.17).

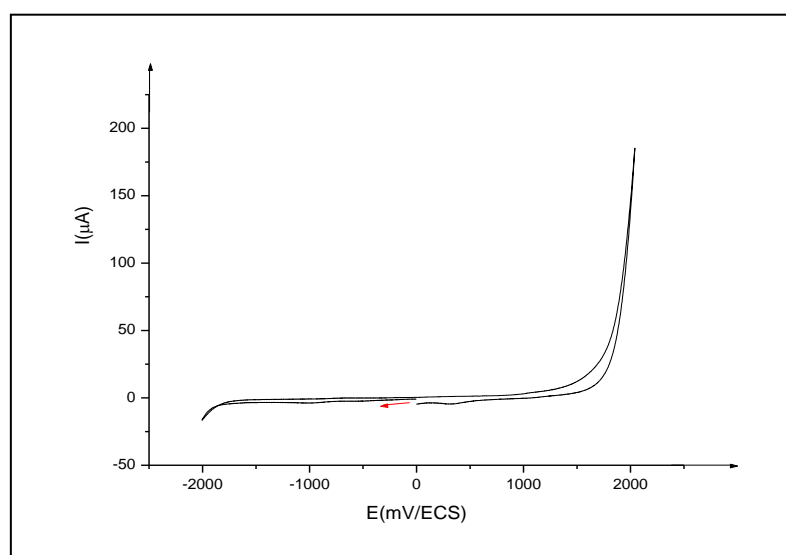


Figure IV.17: Voltampérogramme du sel support Bu₄NPF₆ dans le DMF 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$
 E_T : Pt.

III.5.1. Comportement électrochimique du 3, 3'-diméthoxybenzidine

Pour pouvoir faire une comparaison du comportement électrochimique du ligand L₆ synthétisé, la voltampérométrie cyclique du 3,3'-diméthoxybenzidine a été effectuée dans les mêmes conditions.

La figure IV.18 représente le voltampérogramme d'une solution de 3,3'-diméthoxybenzidine $2,5 \times 10^{-3}\text{M}$ dans DMF-Bu₄NPF₆, (0,1M) sur électrode de platine. On note sur la branche anodique deux pics situés à +453 et +600 mV/ECS correspondant aux deux stades d'oxydation du composé. Au cours du balayage retour, on remarque l'apparition de deux pics cathodiques à +400 et +530 mV/ECS. On constate que les deux stades d'oxydation sont réversibles.

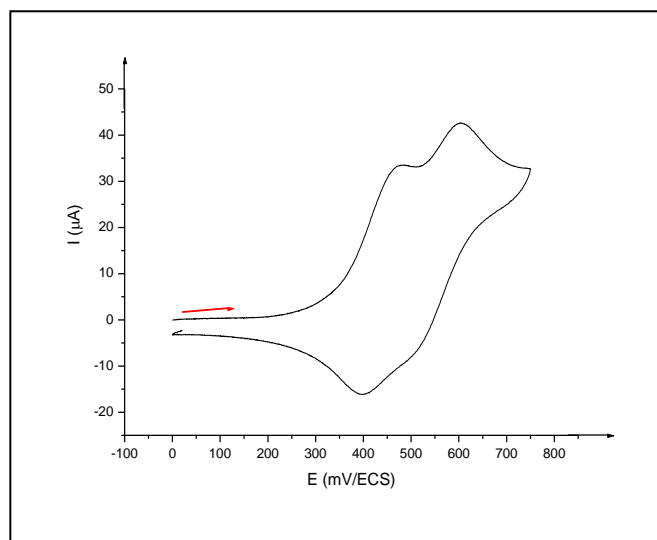


Figure IV.18 : Voltampérométrie de l'amine enregistré entre 0 et +750 mV/ECS et à 100 mV/s.

IV.5.2. Comportement électrochimique du ligand L₆

La figure IV.19 représente le voltampérométrie du ligand L₆ (4,4'-bis (salicylideneimino) 3,3'-diméthoxybiphényle) $2,5 \times 10^{-3}$ M enregistré entre 0 et +950 mV/ECS. On note deux couples réversibles redox situés respectivement à (+515/+455) et (+717/ +669) mV/ECS correspondant aux deux stades d'oxydation du composé.

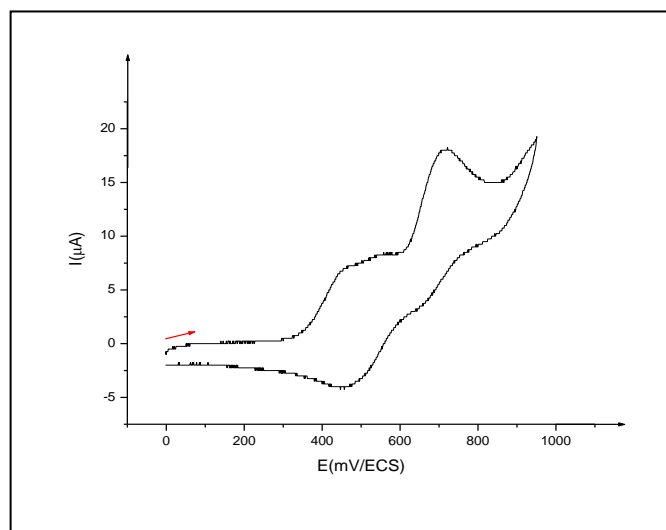


Figure IV.19 : Voltampérométrie du ligand L₆ enregistré entre 0 et +950 mV/ECS à 100 mV/s.

Le voltampérogramme cyclique du ligand L_6 $2,5 \times 10^{-3} M$, enregistré entre -1750 et +1800 mV/ECS, présente trois pics cathodiques situés à +275, -1191 et -1612 mV/ECS, ce dernier est dû à la réduction de l'imine [3] et quatre pics anodiques à -860, +348, +755 et +1360 mV/ECS. Le dernier pic est attribué à l'oxydation du groupement phénolique (figure IV.20).

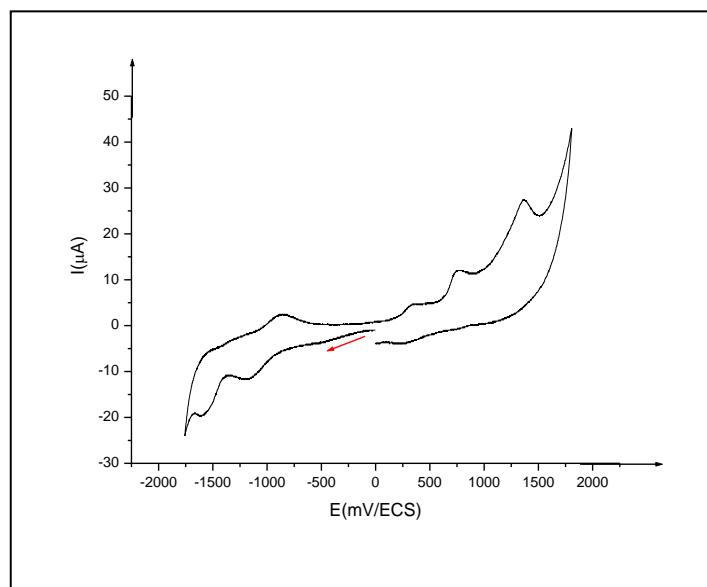


Figure IV.20 : Voltampérogramme du ligand L_6 enregistré entre -1750 et +1800 mV/ECS et à 100 mV/s.

IV.5.3. Comportement électrochimique du complexe de Co (II) du ligand L_6

Le voltampérogramme du complexe de Co (II) du ligand L_6 $2,5 \times 10^{-3} M$ enregistré entre -1800 et +1800 mV/ECS dans $DMF-Bu_4NPF_6$ (0.1M) sur électrode de Pt et à une vitesse de balayage de 100 mV/s présente quatre pics anodiques situés à -599, +498, +775 et +1336 mV/ECS, ce dernier pic est dû à l'oxydation du groupement phénolique (-OH) du ligand dans le complexe [21]. Au balayage retour apparaissent quatre pics cathodiques situés respectivement à +380, -322, -940 et à -1363 mV/ECS dont le dernier pic est dû à la réduction de l'imine [21].

Les couples redox observés à (+620/+525) mV/ECS (figure IV.21a) et à (-303/-420) mV/ECS (figure IV.21b) sont dus à l'oxydation du complexe de Co^{II} en Co^{III} [27-30] et de la réduction du complexe de Co^{II} en Co^I respectivement [31]. Le pic situé à -996 mV/ECS est dû à la réduction du Co (I) en Co (0) [32].

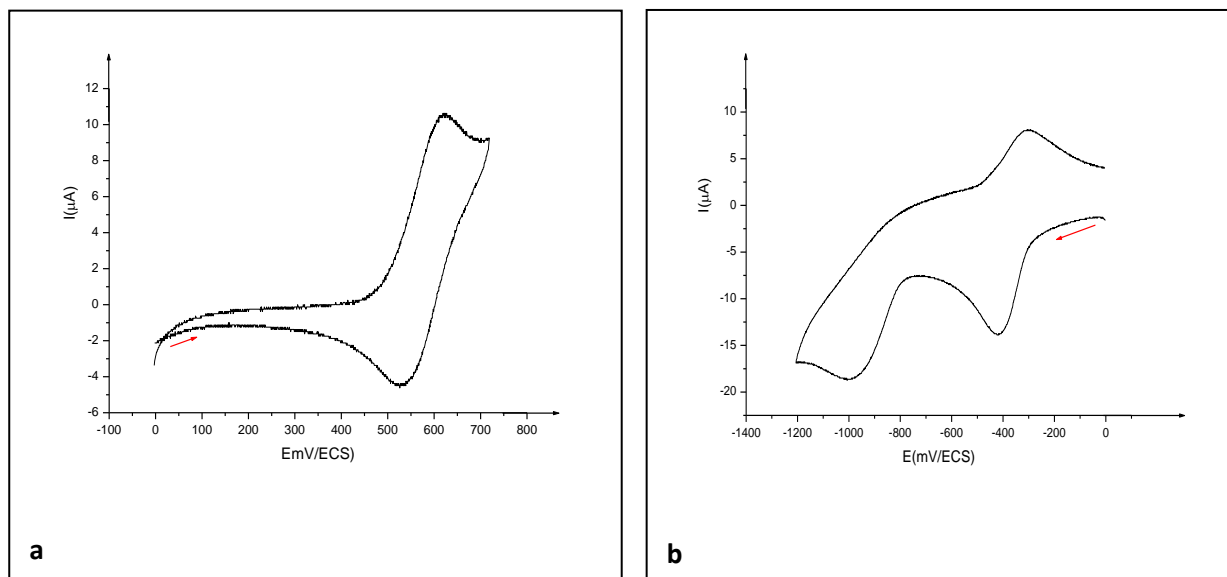


Figure IV.21 : Voltampérogrammes du complexe de Co (II) du ligand L_6 $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v=100$ mV/s, E_T : Pt.

La figure suivante confirme les deux couples redox du complexe de cobalt du ligand L_6 .

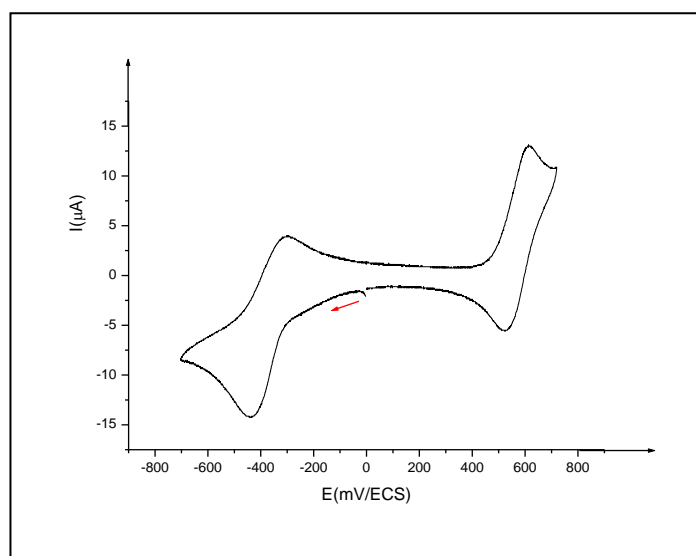


Figure IV.22 : Voltampérogramme de complexe de Co (II) du ligand L_6 enregistré entre -700 et + 720 mV/ECS et à une vitesse de balayage 100 mV/s.

Pour comprendre le mécanisme de la réversibilité du couple redox Co^{II}/Co^{III} nous avons étudié l'évolution de ce couple en fonction de la vitesse de balayage. L'enregistrement

des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage (figure IV.23).

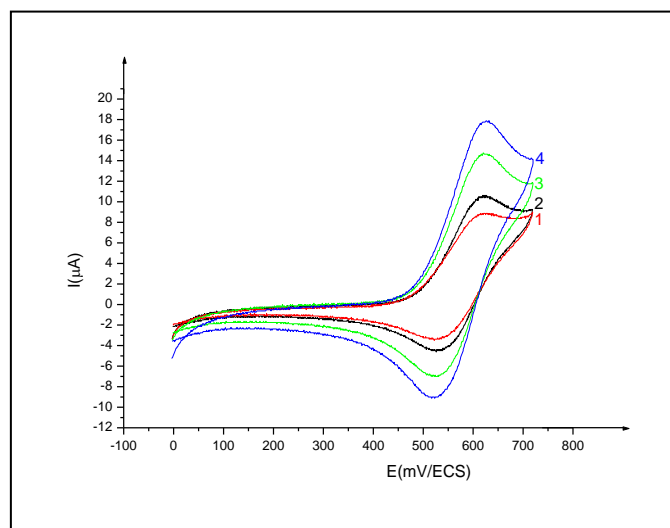


Figure IV.23 : Voltampérogrammes de l'oxydation du complexe de cobalt (II) du ligand L_6 $2,5 \times 10^{-3}$ M dans $DMF-Bu_4NPF_6$ 0,1M, E_T : Pt. à différentes vitesses de balayage.

(1) : 75, (2) : 100, (3) : 200, (4) : 300 mV/s.

Tableau IV.7 : Valeurs calculées à partir des courbes intensité-potential d'une solution de complexe du Co(II) L_6 à différentes vitesses de balayage.

v (mV/s)	75	100	200	300
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	7,071	10	14,14	17,32
Log (v)	1,6989	2	2,30	2,47
I_p (µA)	11,09	8,4	7,13	6,17
E_p(mV/ECS)	126,77	126,77	126,77	126,77
I_p/I_{pa}	1,5	0,89	1,5	1,4

La représentation graphique de la variation de l'intensité du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure IV.24) est une droite qui passe par l'origine ce qui prouve que la réaction d'oxydation à l'électrode est régie par un processus de transfert de charge contrôlé uniquement par la diffusion.

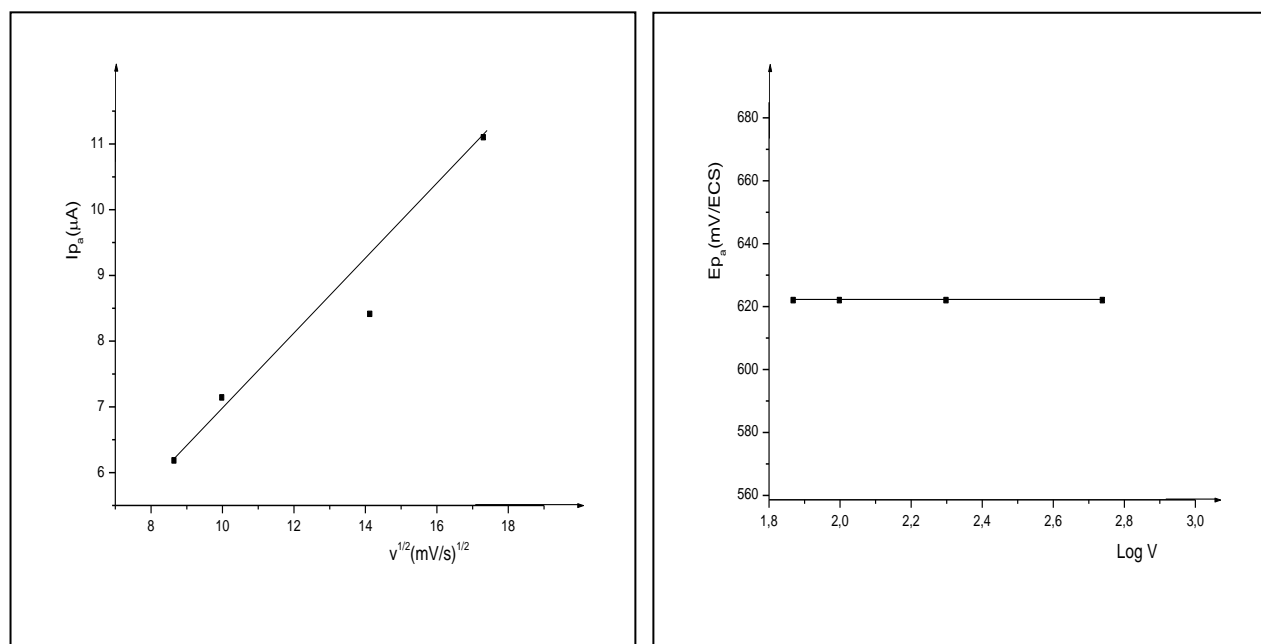


Figure IV.24 : Représentation graphique des fonctions : $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$ de complexe du Co(II) du ligand L_6 $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF – Bu_4NPF_6 0,1M, E_T : Pt.

Le tracé du graphe $E_p = f(\log v)$ montre que la variation des potentiels des pics d'oxydation est indépendante du logarithme décimal de la vitesse de balayage (figure III.24) confirmant ainsi que la réaction à l'électrode est rapide.

L'application de balayages successifs effectués entre 0 et -700 mV/ECS (figure IV.25) montre la diminution de l'intensité du pic de la réduction du complexe de cobalt.

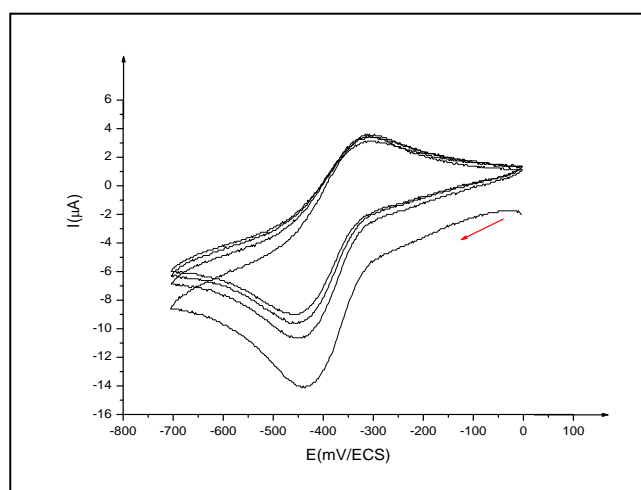


Figure IV.25 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) L_6 $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v=100\text{mV/s}$, E_T : Pt.

L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage (figure IV.26).

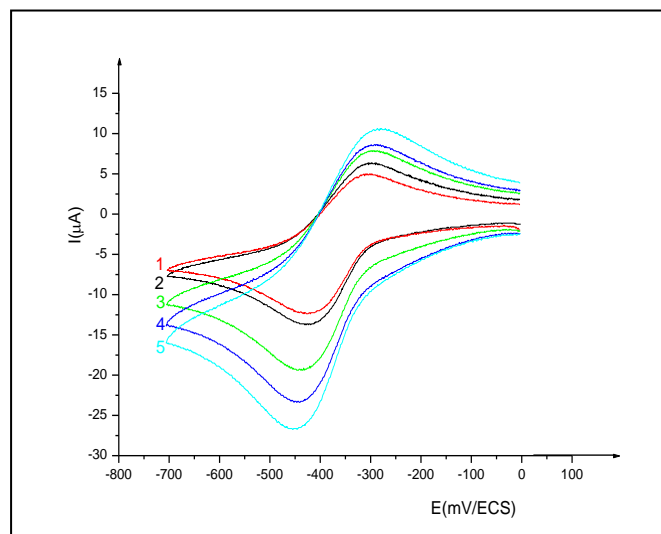


Figure IV.26: Voltampérogrammes de la réduction du complexe de Cobalt (II) du ligand L₆ $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF –Bu₄NPF₆ 0,1M, E_T : Pt. à différentes vitesses de balayage.

(1): 75, (2): 100, (3) : 200, (4) : 300, (5) : 400 mV/s.

Tableau IV.8 : Valeurs calculées à partir des courbes intensité-potential d'une solution de complexe du Co(II) à différentes vitesses de balayage.

v (mV/s)	400	300	200	100	75
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	20	17,32	14,14	10	7,071
I_p (µA)	7,2	5,58	5,48	5,92	4,27
I_{pa}/I_{pc}	0,9	0,78	0,78	0,90	0,79

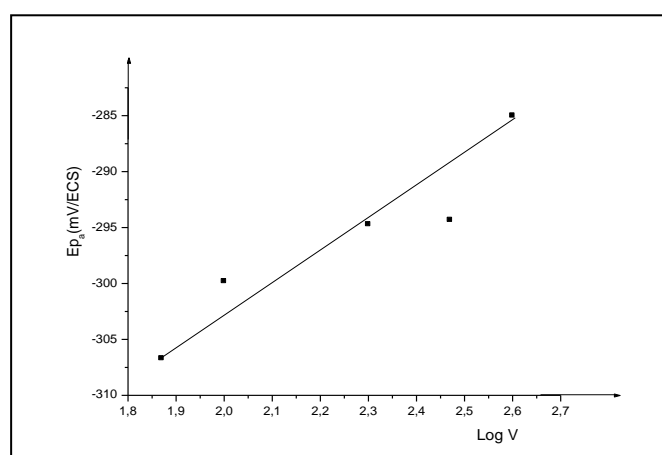


Figure IV.27 : Représentation graphique de $E_p = f(\log v)$ du complexe de Co(II) du ligand L₆ $2,5 \times 10^{-3}$ M dans DMF –Bu₄NPF₆ 0,1M, E_T : Pt.

III.6. Comparaison des propriétés électrochimiques des ligands et de leurs complexes

Dans le but de faire une étude comparative des caractéristiques électrochimiques des différents composés étudiés, l'ensemble des principaux résultats obtenus par voltampérométrie cyclique des ligands bases de Schiff et de leurs complexes de Co (II) sont regroupés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Valeurs des potentiels des principaux pics des ligands et leurs complexes.

Composé	Oxydation		Réduction	
	E _a (mV/ECS)	E _c (mV/ECS)	E _a (mV/ECS)	E _c (mV/ECS)
Ligand L₄	208			-805
	1029			-1629
	1520			
Complexe de cobalt L₄				-384
	154		-1070	-1161
				-1888
Ligand L₅	185			-973
	986			-1595
	1264			
Complexe de cobalt L₅				-529
	220		-1056	-1138
	1236			-1627
Ligand L₆	+348			-1191
	+755	+275	-860	-1612
	+1360			
Complexe de cobalt L₆				-420
	+620	+525	-303	-996

Cette étude comparative entre les différents potentiels des ligands et de leurs complexes a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Dans le cas des ligands, on observe une augmentation des valeurs des potentiels anodiques du ligand **L₆** par rapport à **L₄** et **L₅**, en revanche, on note un accroissement des potentiels cathodiques de ces deux derniers relativement au premier ligand. Cette différence de potentiel peut s'expliquer par l'effet de la nature de la substitution de l'amine

correspondante d'une part, et une diminution des valeurs des potentiels anodiques du ligand **L₅** par rapport à **L₄** et **L₆**, en revanche, on note une décroissance du potentiel du groupement imine. Cette différence peut s'assigner à l'effet de la nature de la substitution de l'aldéhyde correspondant d'une autre part.

- Le ligand **L₆** s'oxyde à des potentiels plus positifs que les ligands **L₄** et **L₅** en raison de l'effet de la substitution présent dans ce ligand **L₆**.
- Les couples redox des complexes de cobalt du ligand **L₄** et **L₆** sont réversibles alors que celui de complexe du ligand **L₅** ne laisse apparaître aucun couple redox Co (II)/Co (III).
- Le complexe de Co (II) du ligand **L₄** s'oxyde plus facilement que celui du ligand **L₅**.

Références

- [1] G. Venkatachalam, N. Raja, D. Pandiarajan, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta. Part A.* 71 (2008) 884.
- [2] S.M. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O.Lozachand, L. Meijer, *Bioorg & Med. Chem.* 14 (2006) 3758.
- [3] Ali M. Ali, Ayman H. Ahmed, T.A. Mohamed and B.H. Mohamed, *Trans. Met. Chem.* 32 (2007) 461.
- [4] A. Abdirizak, A. Gennaro et K.Vianello. *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 13.
- [5] P.J.Mc. Carthy, R.J. Hovey, K. Veno, A.E. Martll. *J.A.M. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5820.
- [6] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich et J.P. Deloume. *J. Mol. Struct.* 569 (2001) 121.
- [7] R.C. Felicio, G.A. Silva, L.F. Ceridorio, E.R. Dockal, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 29(2) (1999) 171.
- [8] I.C. Santos, M. Vilas-Buas, M.F. M piieade, C. Freire, M.T. Duarte et B. Castro, *Polyhedron.* 19 (2000) 655.
- [9] F. Karipcin, H. IsmetUcan et I. Karatas, *Trans. Met. Chem.* 19 (2002) 813.
- [10] M. Joseph, V. Suni, M.R.P. Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, S.G. Bhat, *Polyhedron.* 23 (2004) 3069.
- [11] M. El-Behery, H. El-Twigry, *Spectrochim. Acta. Part A.* 66 (2007) 28.
- [12] B. Murukan et K. Mohanan, *Trans. Met. Chem.* 31 (2006) 441.
- [13] A. Pui, C. Policar, J-P Mahy, *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 2139.
- [14] U.L. Kala, S. Suma, M.R.P. Kurup, S. Krishnan, R.P. John, *Polyhedron.* 26 (2007) 1427.
- [15] S. İlhan, H. Temel, M. Şekerci, *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 32 (2002) 1625.
- [16] R.M. Issa, A.M. Khedr, H.F. Rizk, *Spectrochim. Acta. Part A.* 62 (2005) 621.
- [17] Veli T. Kasumov. *Spectrochim. Acta. Part.* 157 (2001) 451.
- [18] H. Temel, B. Ziyadanoğullari, H. Alp, I. Aydin, F. Aydin, S.İlhan, *Russ. J. Coord. Chem.* 32 (2006) 282.
- [19] S. Parimala, K.N. Gita, M. Kandaswamy, DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00131-4.
- [20] Jean-Franc, O.Kuntz, R. Schneider, A. Walcariusb et Y. Fort. *Tetrahedron Letters.* 46 (2005) 8793.
- [21] P. Gili, M.G.M. Reyes, P.M. Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. Guedes, DA. Silva, M.A.N.D.A. Lemos et A.J.L. Pombiero. *Inorg. Chim. Acta.* 244 (1996) 25.
- [22] A.A. Isse, A. Gennaro, E. Vianello, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 2065
- [23] R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.

- [24] A.Kilic, E. Tas, B.Deveci, I. Yilmaz, *Polyhedron*. 26 (2007) 4009.
- [25] H. Dhillon, K. Sharma, R. Gehlot, S. Kumbhat, *Electrochem. Com.* 11 (2009) 878.
- [26] S. Thakurta, R.J. Butcher, G. Pilet, S. Mitra, *J. Mol. Struct.* 929 (2009) 112.
- [27] S. Ershad, L.A. Sagathforoush, G. Karim-nezhad, S. Kangari, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 846.
- [28] S. Ilhan, H. Temel, I. Yilmaz, M. Sekerci, *J. Org. Met. Chem.* 692 (2007) 3855.
- [29] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M.S. Mubarak, L.M. Strawsine, D.G. Peters, *Polyhedron*. 97 (2015) 197.
- [30] M. Ulusoy, H. Karabiyik, R. Kilincarslan, M. Aygun, B. Cetinkaya, S. Garcia-Grand, *Struct. Chem.* 19 (2008) 749.
- [31] K.J. Schenk, S. Meghdadi, M. Amirnasr, M.H. Habibi, A. Amiri, M. Salehi, A. Kashi, *Polyhedron*. 26 (2007) 5448.
- [32] W. Jacob, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta.* 359 (2006) 4565.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape consiste à synthétiser, caractériser et déterminer l'efficacité de trois nouveaux inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à savoir les courbes de polarisation potentiodynamique et les mesures de l'impédance électrochimique. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Une étude visant à corrélérer les résultats issus de l'étude électrochimique à la structure moléculaire a été effectuée en utilisant la DFT (théorie de densité fonctionnelle) et la simulation dynamique moléculaire.

La deuxième étape décrit la synthèse, l'étude structurale, électrochimique et l'étude du mode de coordination vis-à-vis du Cu (II) et du Co (II) de trois bases de Schiff polydentates symétriques dérivés de salicylaldehyde à partir d'une diamine aromatique substituée de la benzidine.

Cette étude nous a permis de conclure :

L'application des trois premières bases de Schiff (L_1 , L_2 et L_3) comme inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a montré que:

- Les résultats obtenus par les tracés des courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont efficaces contre la corrosion de l'acier XC48 en milieux HCl 1M. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint 74,46% pour L_1 , 88,24% pour L_2 , 83,40% pour L_3 et 57,14% pour son amine correspondante.
- Ces inhibiteurs sont de type mixte et leur efficacité inhibitrice dépend de leur concentration et de la nature du substituant.
- Les diagrammes d'impédance électrochimique confirment que la protection contre la corrosion est due aux molécules adsorbées à la surface de l'électrode. Cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir.
- Les efficacités inhibitrices, obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique, des mesures de polarisation et de perte de poids sont en bon accord.
- L'ensemble des résultats obtenus confirme que le composé L_2 est le plus efficace des inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide.

- L'examen de la surface de l'acier X48 par MEB et AFM en absence et en présence des inhibiteurs L₁, L₂ et L₃ montre la formation d'une couche protectrice stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.
- Les calculs théoriques ont mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés (L₁-L₃) et leur pouvoir inhibiteur.
- Les données physico-chimiques montrent une différence des propriétés spectroscopiques et électrochimiques entre les ligands bases de Schiff (L₄, L₅ et L₆) et leurs complexes métalliques attribuée à la formation des nouvelles liaisons entre le ligand et le cation métallique.
- L'étude électrochimique des trois derniers ligands bases de Schiff (L₄, L₅ et L₆) et de leurs complexes métalliques par voltampérométrie cyclique, montre des déplacements des potentiels des pics cathodiques et anodiques avec l'apparition de deux couples redox attribués à l'oxydation des complexes de [Co (II)/Co (III)] et à la réduction des complexes de [Co (II) /Co (I)] respectivement. Cette constatation nous a permis de confirmer la complexation des ligands.

ANNEXE

Annexe de figures

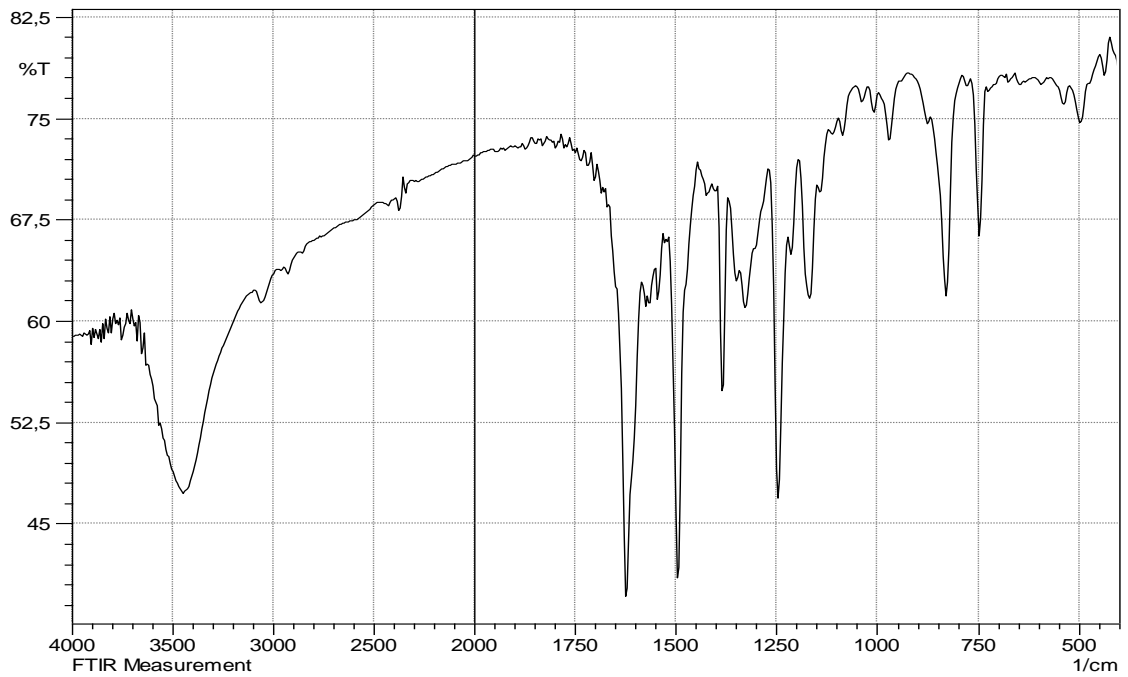


Figure 1 : Spectre infrarouge du $C_{34}H_{24}N_2O_3$ (L₁).

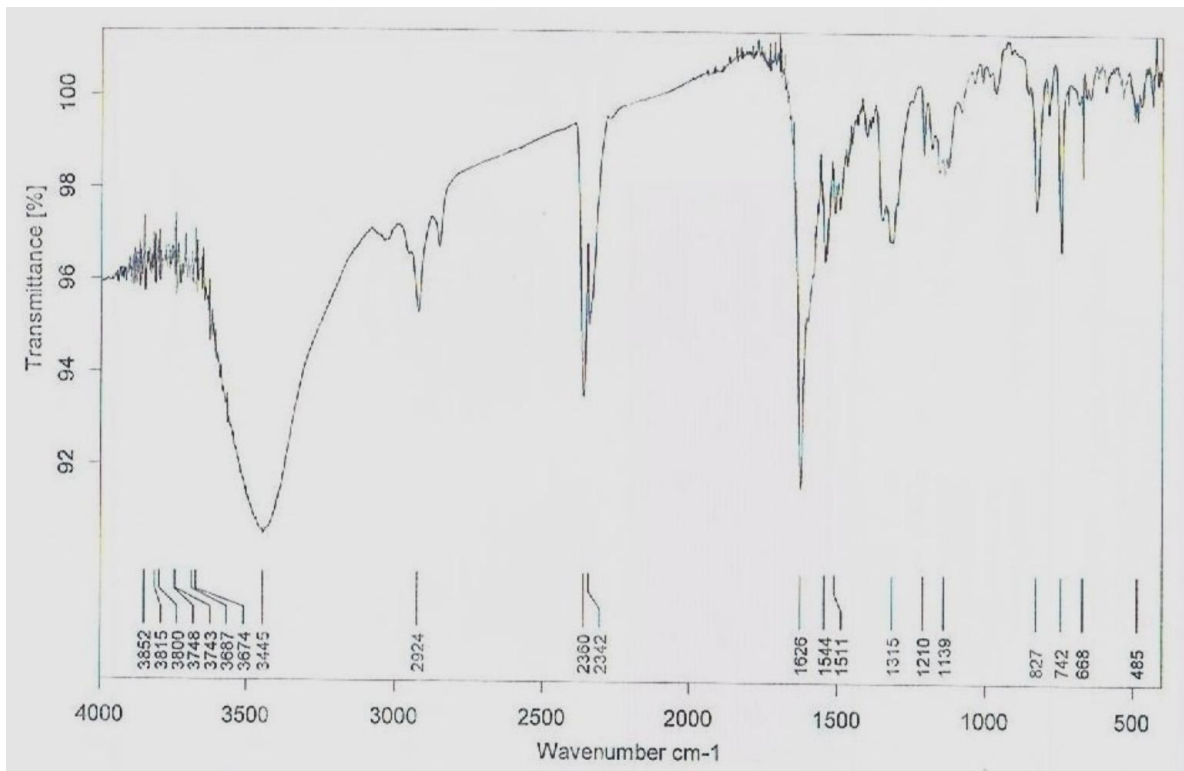


Figure 2 : Spectre infrarouge du $C_{35}H_{26}N_2O_2$ (L₂).

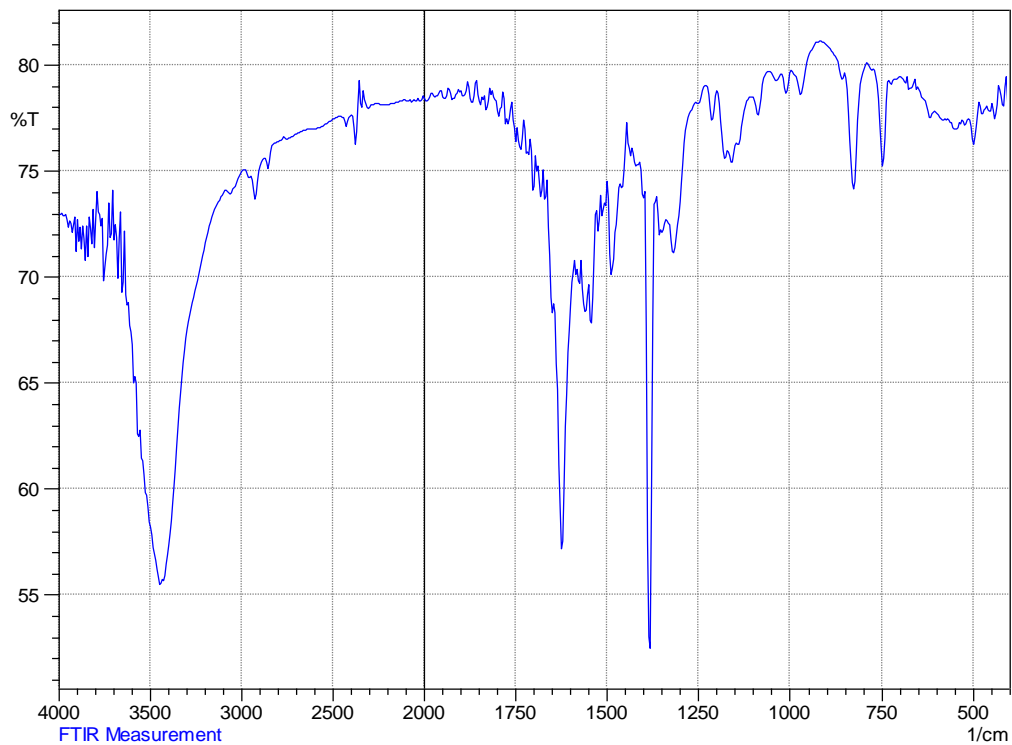


Figure 3 : Spectre d'absorption infrarouge du ligand $C_{34}H_{24}O_2N_2S$ (L_3).

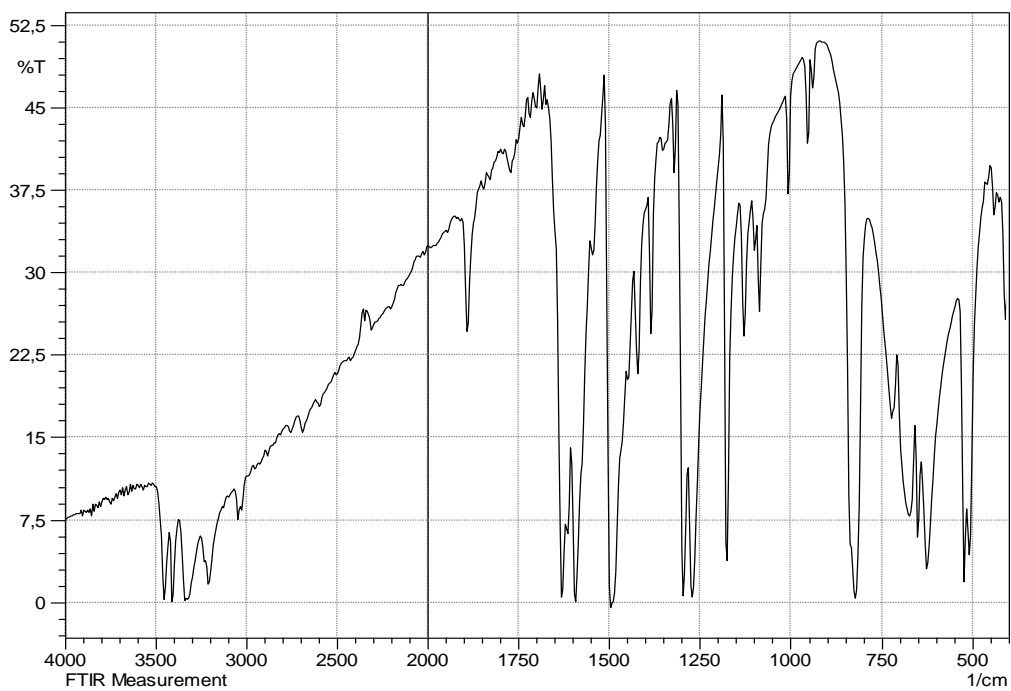


Figure 4 : Spectre infrarouge de l'amine de L_3 .

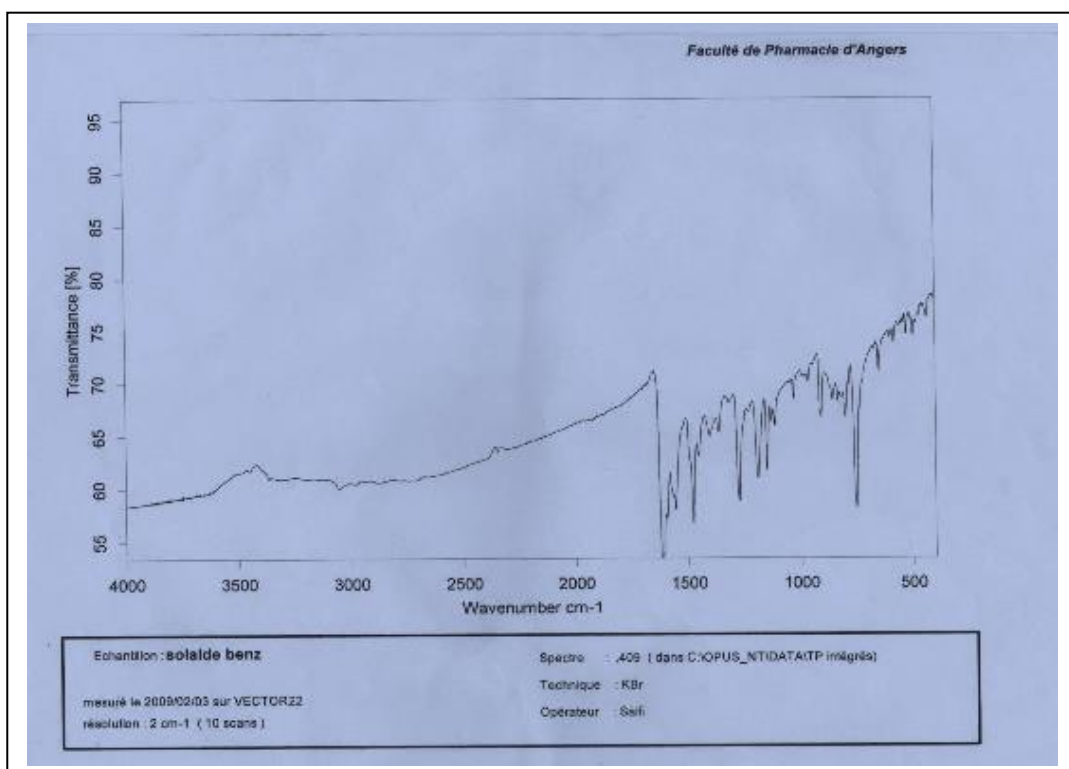


Figure 5: Spectre d'absorption infrarouge du ligand L₄ en pastille dans KBr.

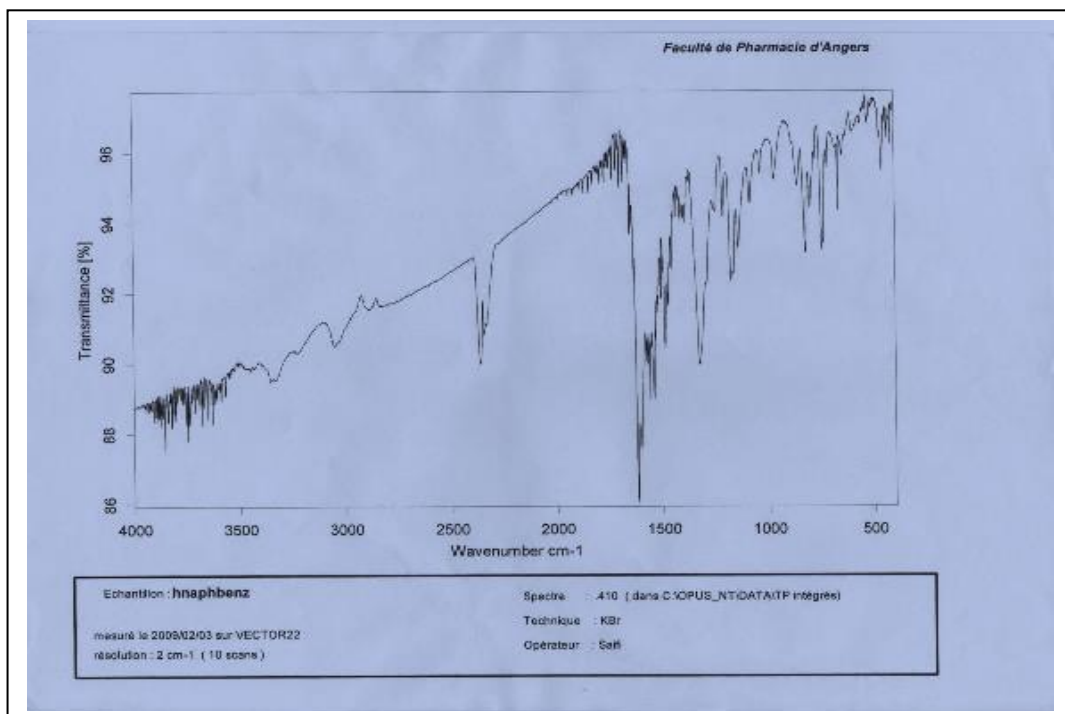


Figure 6 : Spectre d'absorption infrarouge du ligand L₅ en pastille dans KBr.

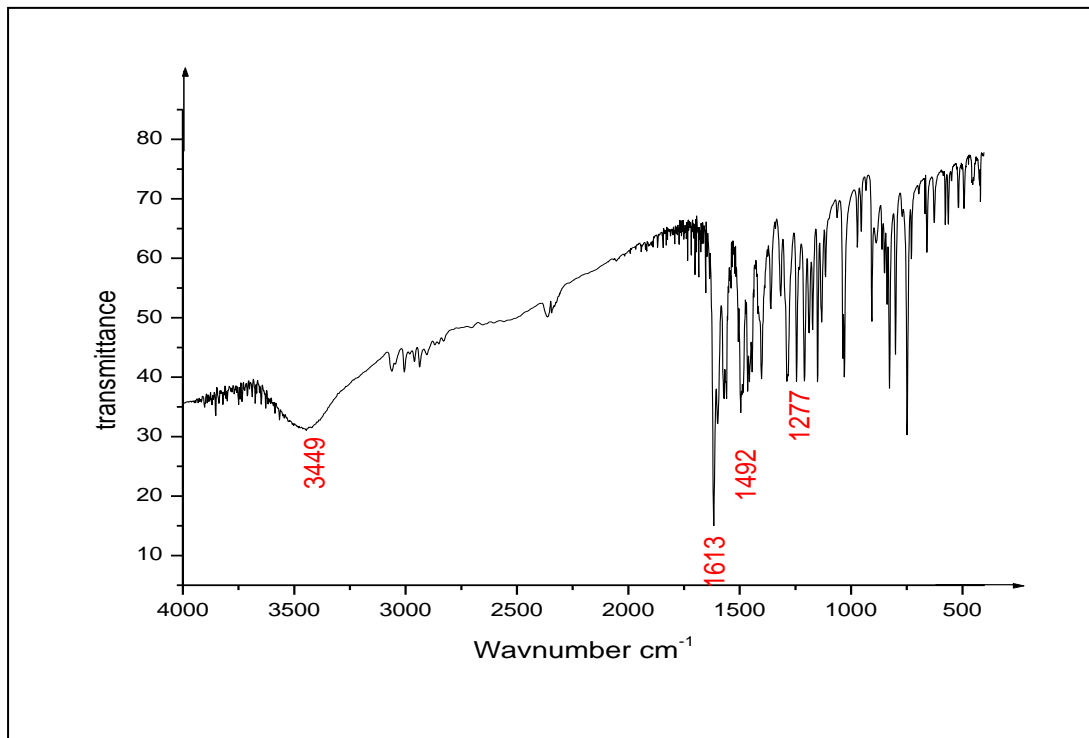


Figure 7 : Spectre d'absorption infrarouge du ligand L₆ en pastille dans le KBr.

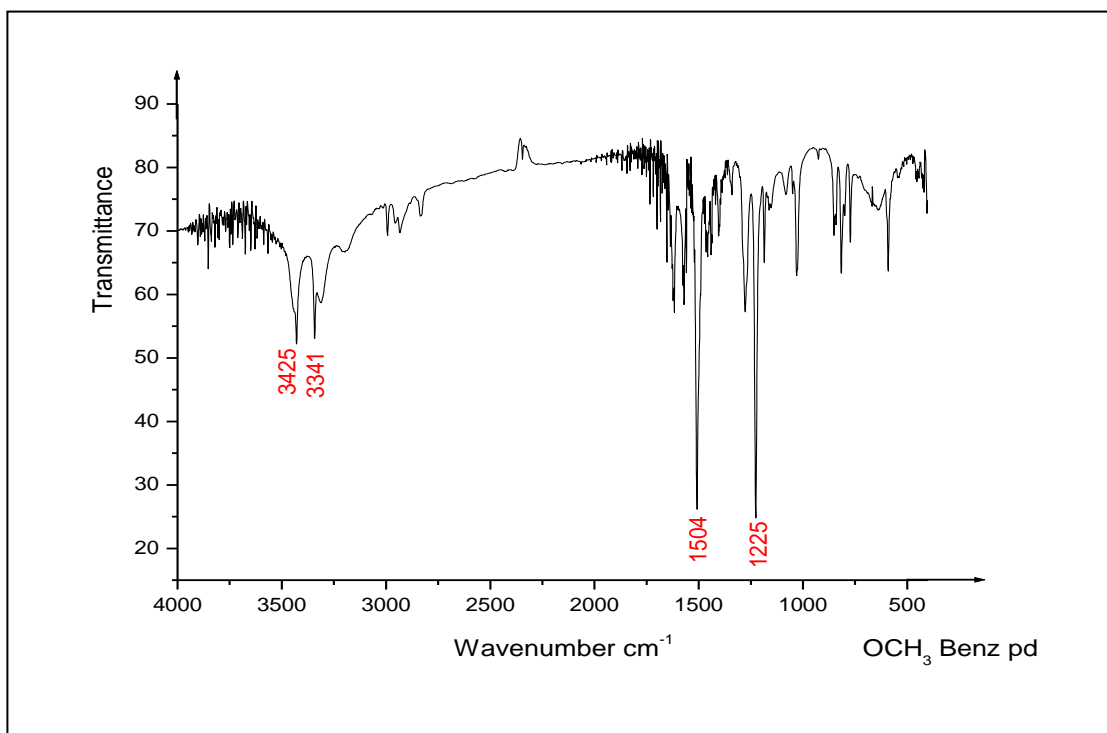


Figure 8 : Spectre d'absorption infrarouge de l'amine en pastille dans le KBr.

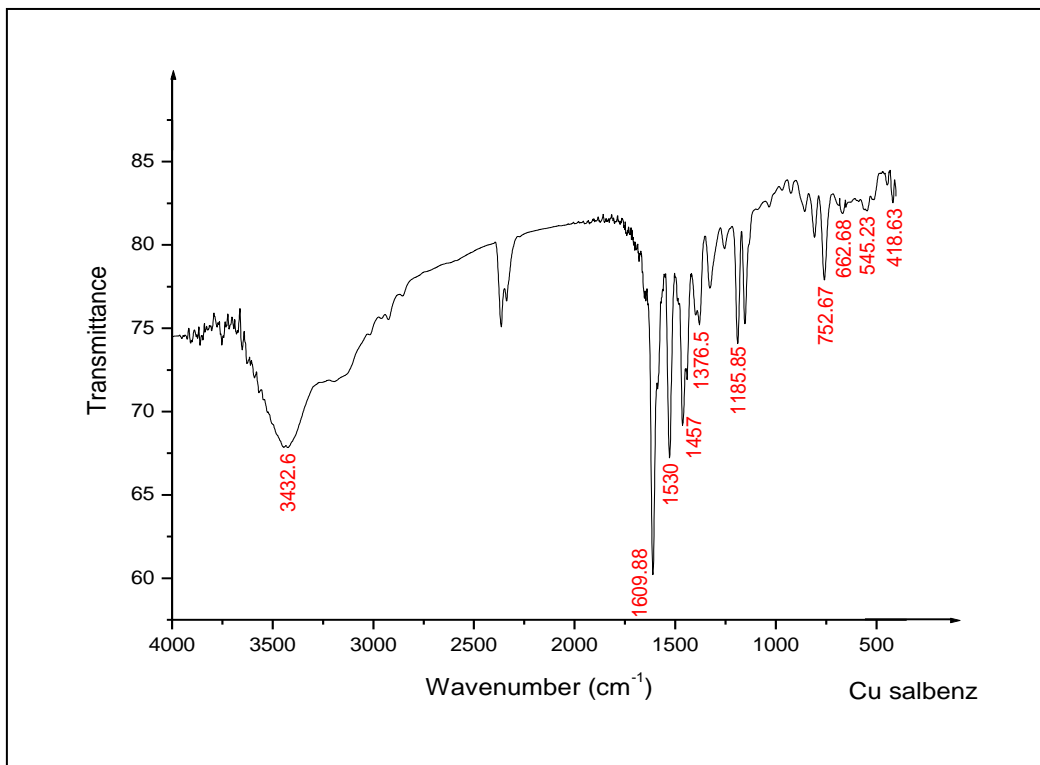


Figure 9 : Spectre IR du complexe de Cu (II) L₄ en pastille dans KBr.

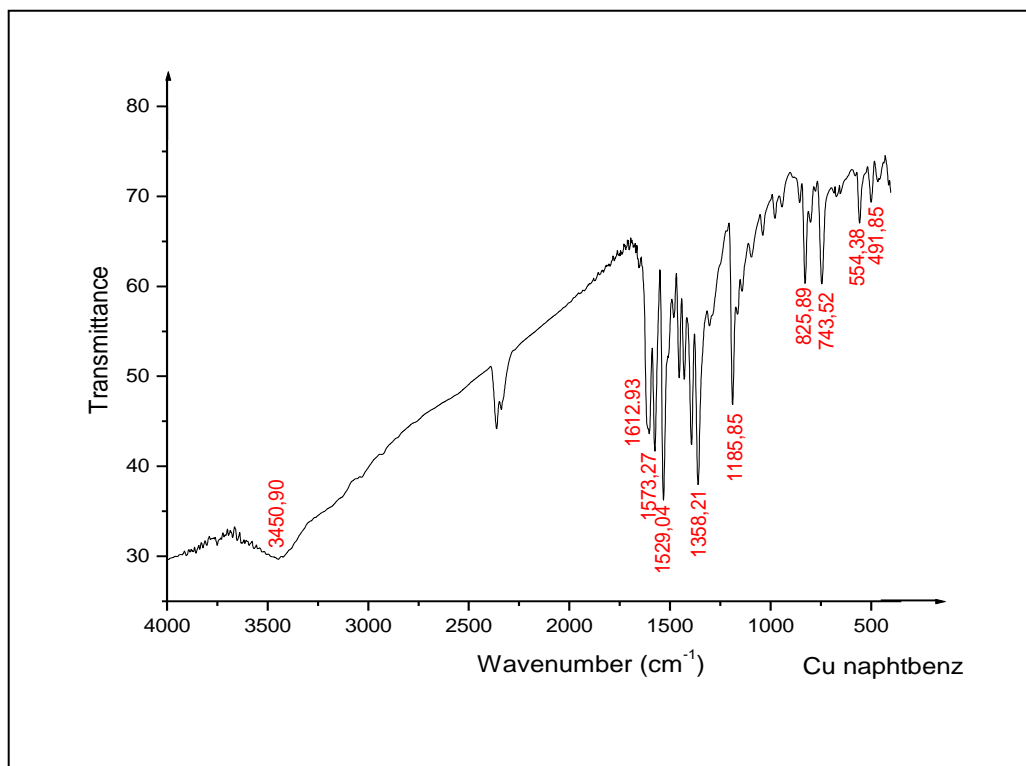


Figure 10 : Spectre IR du complexe de cuivre (II) L₅.

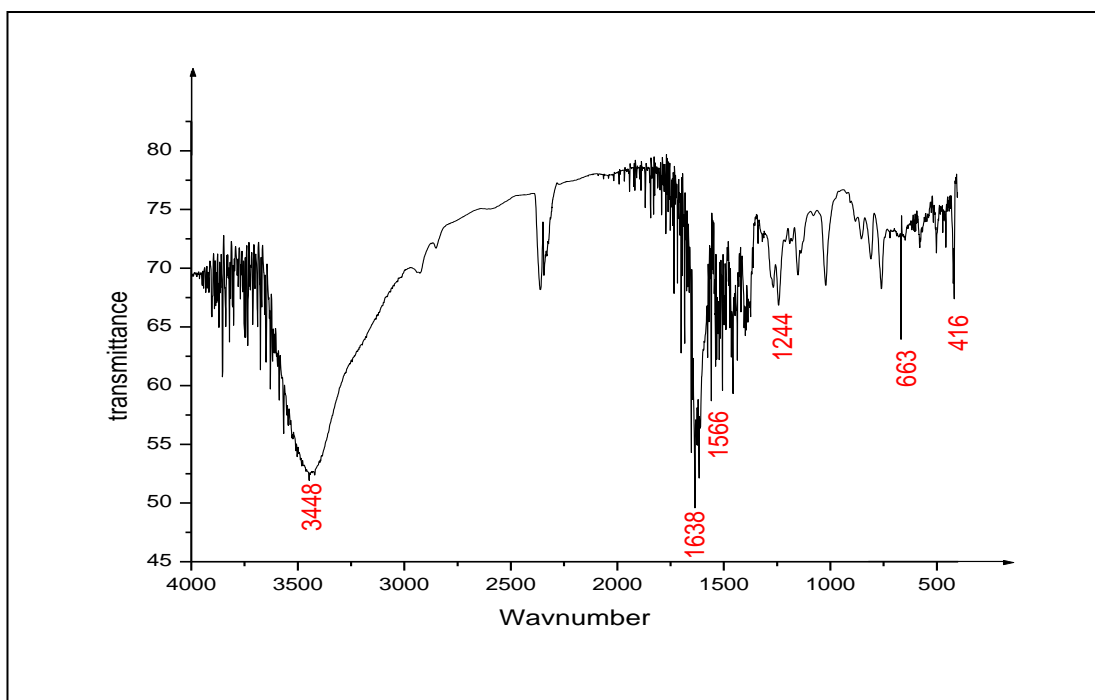


Figure 11 : Spectre d'absorption infrarouge du complexe de cuivre (II) L₆ en pastille dans KBr.

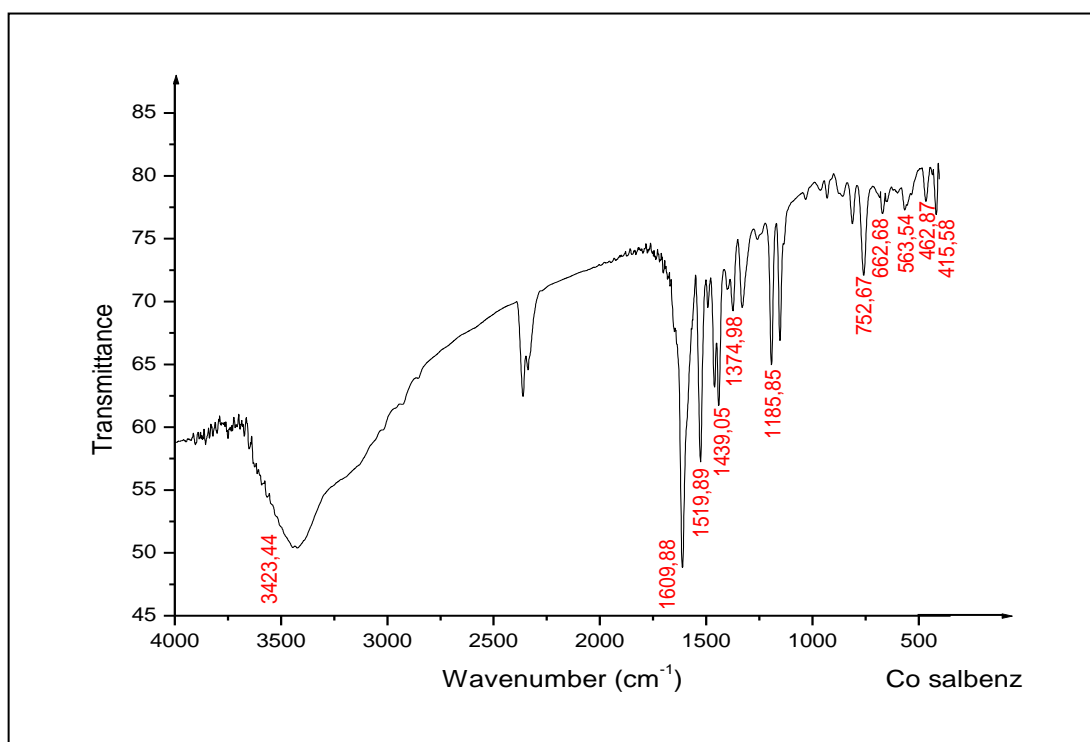


Figure 12 : Spectre IR du complexe de Co (II) L₄.

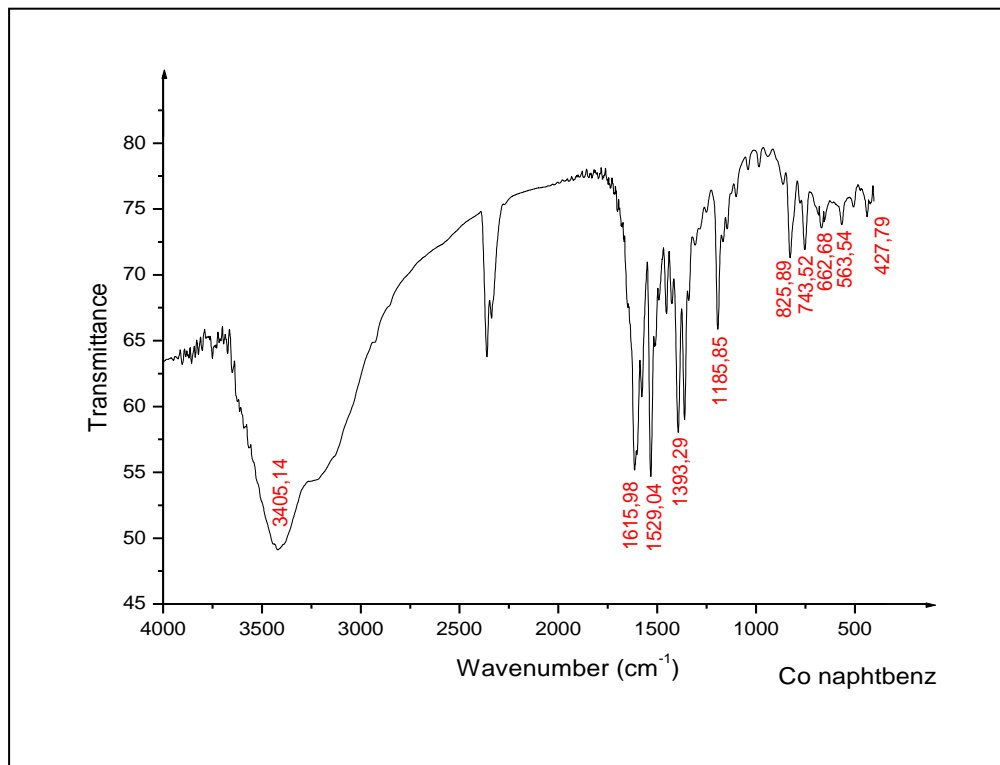


Figure 13 : Spectre IR du complexe de Co (II) L₅.

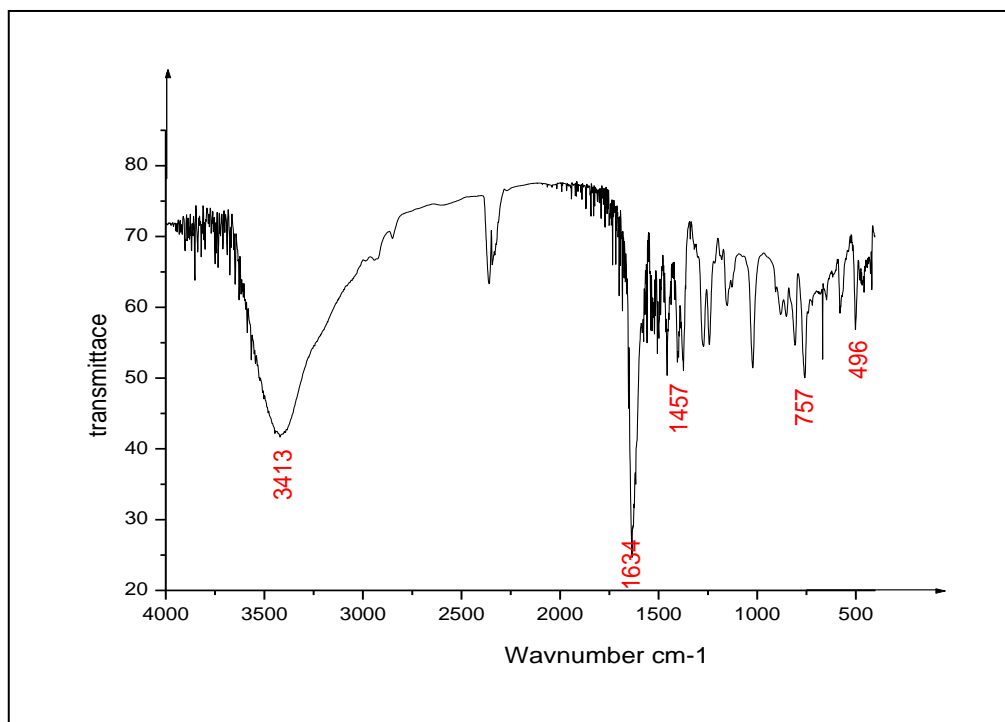


Figure 14 : Spectre d'absorption infrarouge du complexe de cobalt (II) du ligand L₆ en pastille dans KBr.

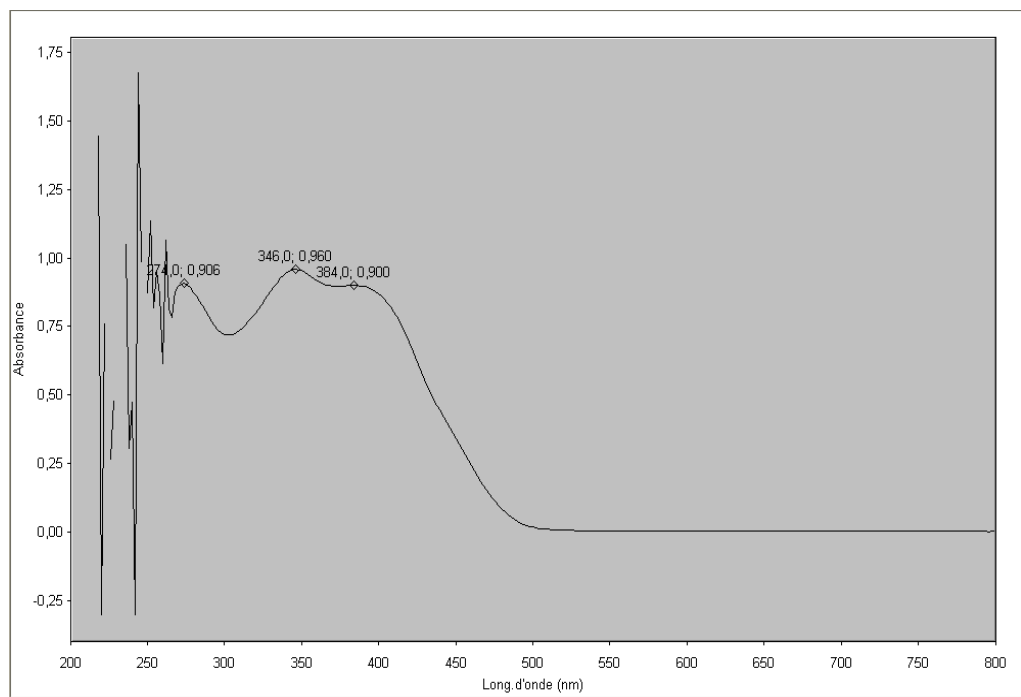


Figure 15 : Spectre UV-vis du ligand L₄.

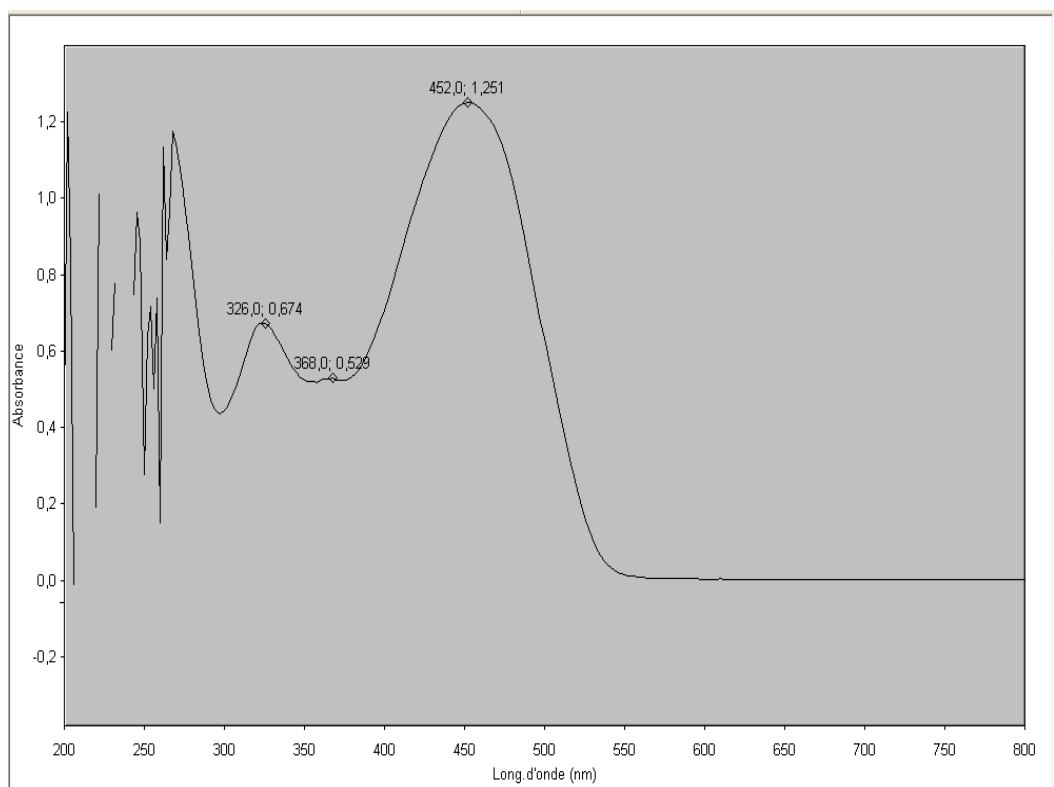


Figure 16 : Spectre UV-vis du ligand L₅.

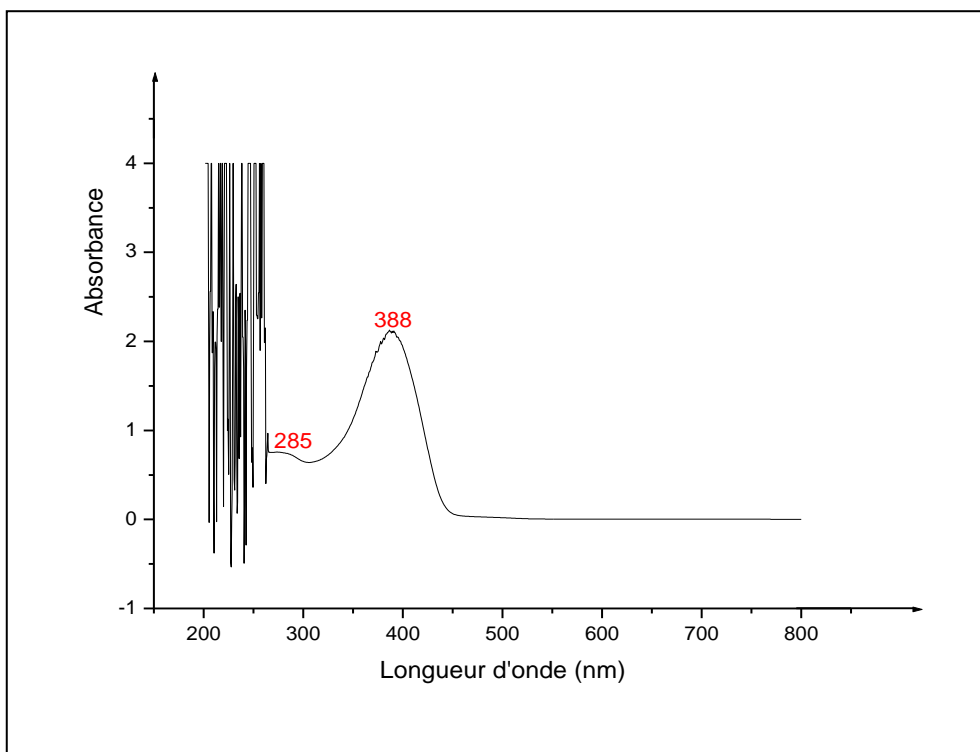


Figure 17 : Spectre UV-vis du Ligand L₆.

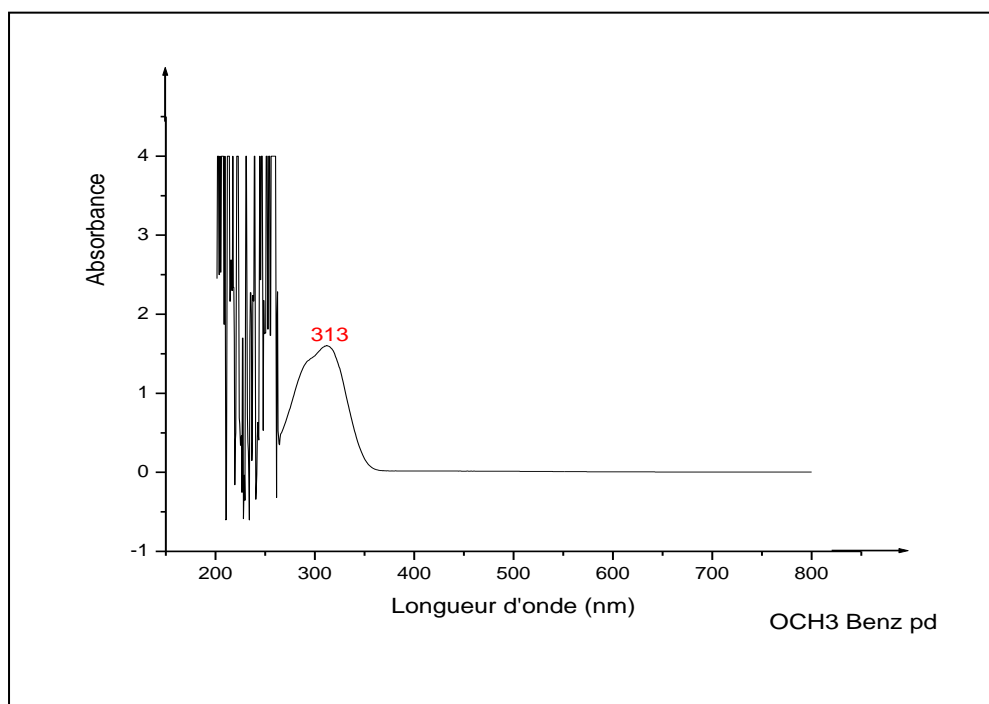


Figure 18 : Spectre UV-vis de l'amine de L₆.

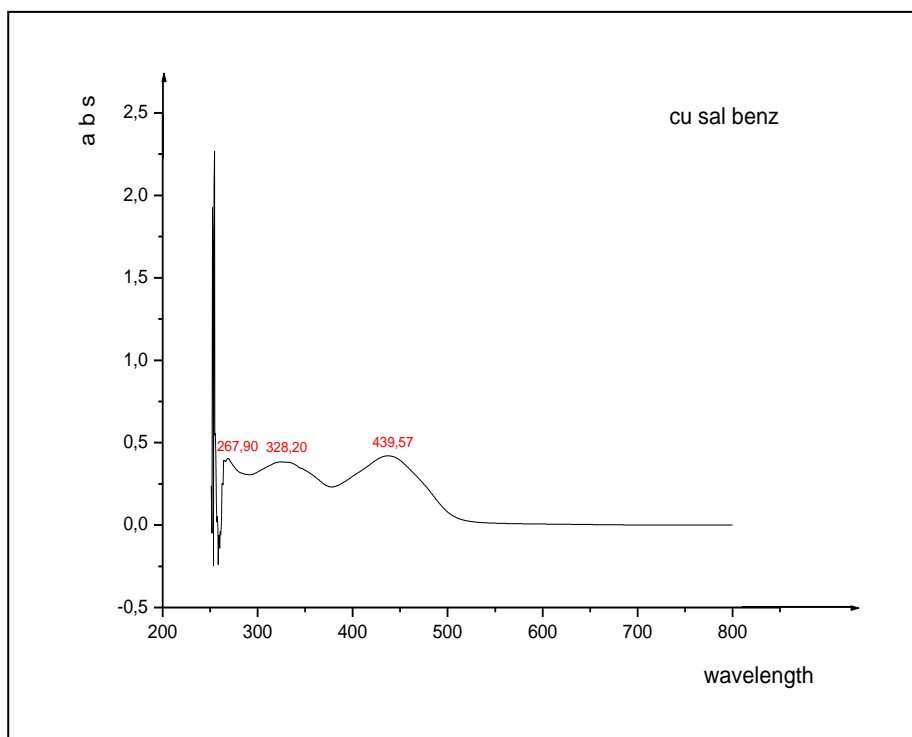


Figure 19 : Spectre UV-vis du complexe de Cu (II) L₄.

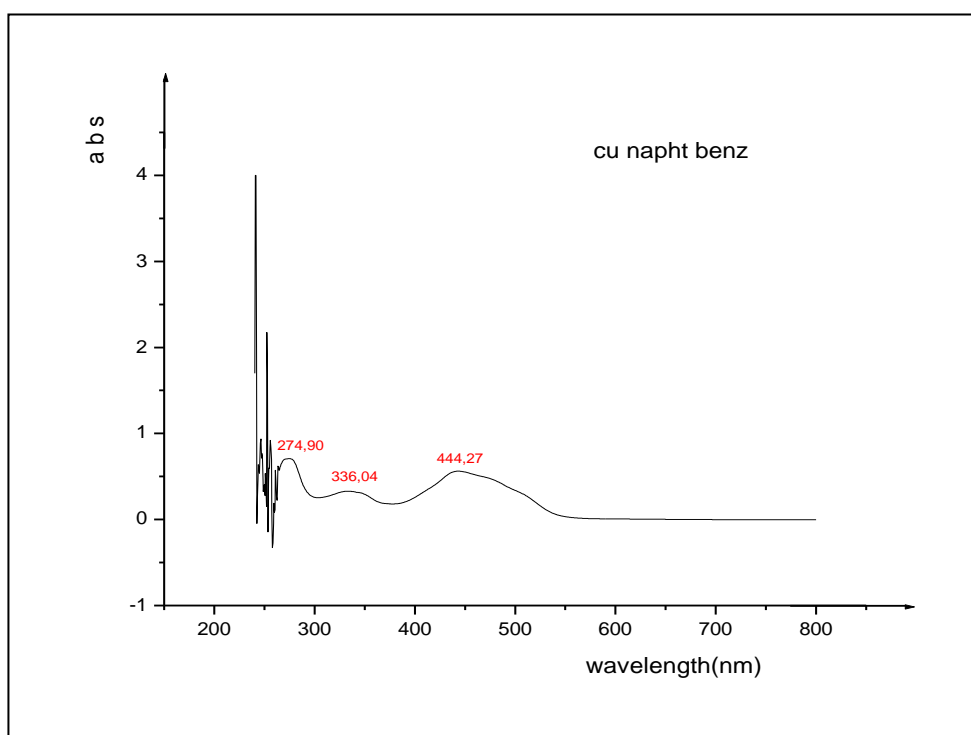


Figure IV.20 : Spectre UV-vis du complexe de Cu (II) L₅.

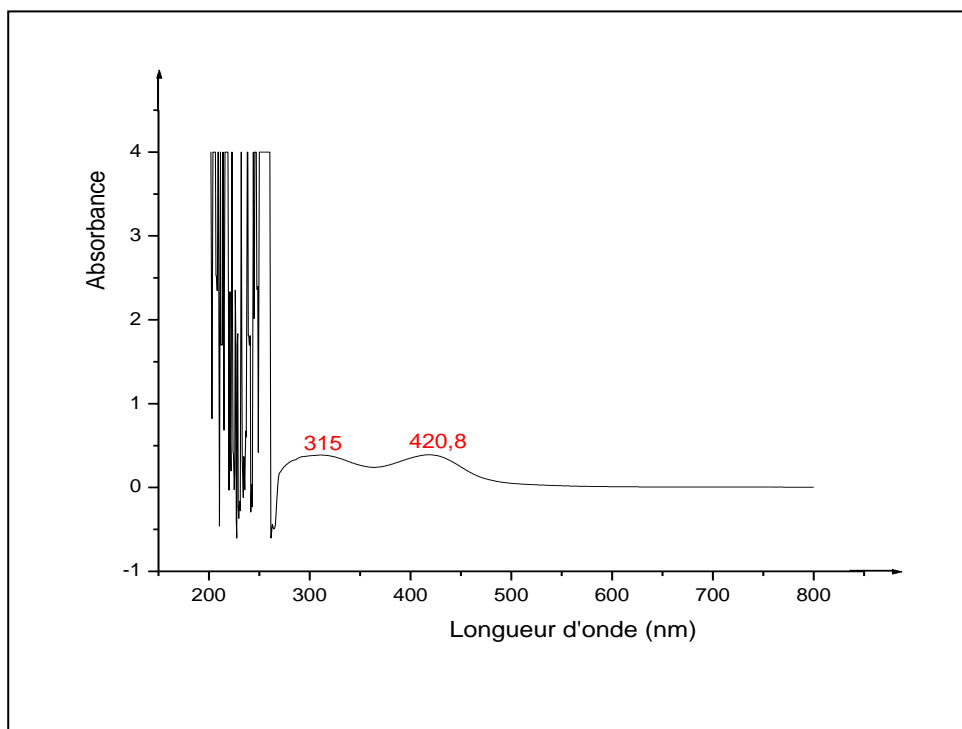


Figure 21 : Spectre UV-vis du complexe de cuivre (II) du ligand L₆.

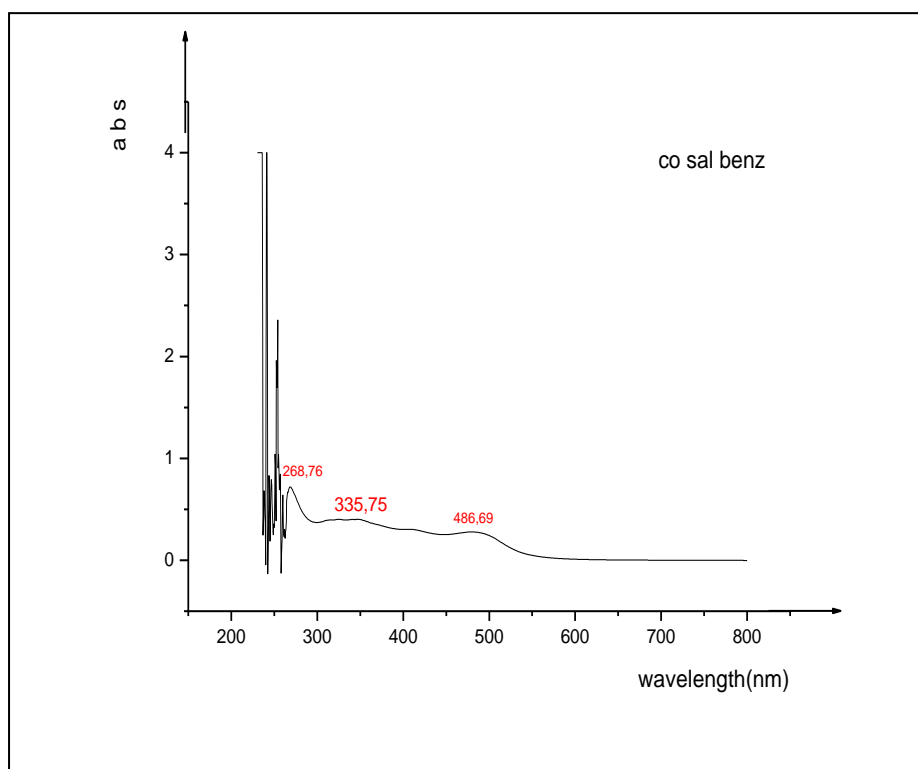


Figure 22 : Spectre UV-vis du complexe de Co (II) L₄.

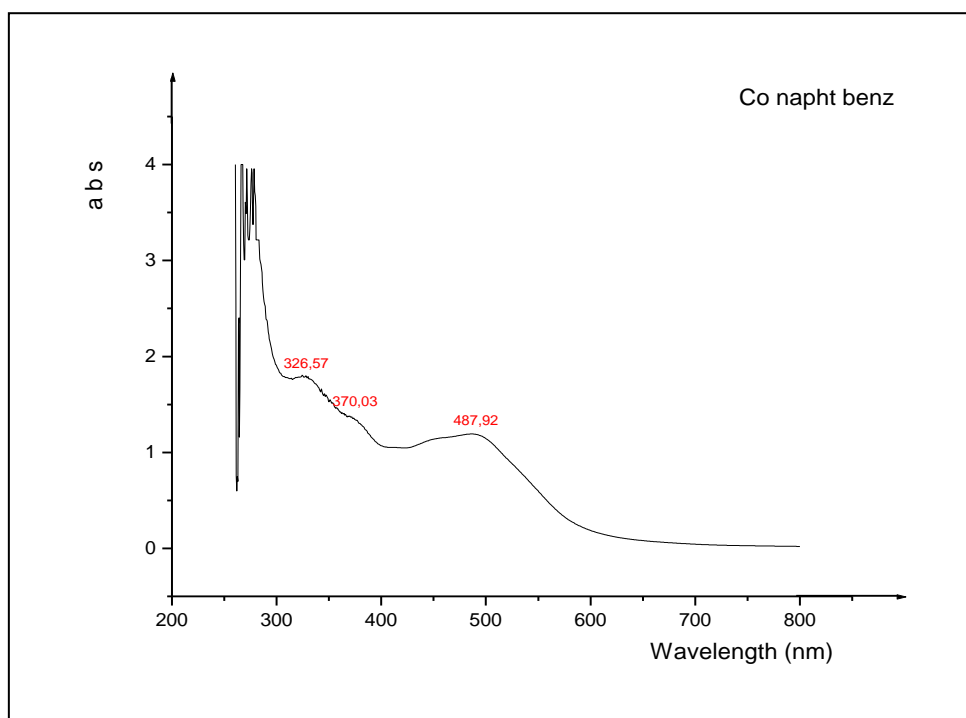


Figure 23 : Spectre UV-vis du complexe de Co (II) L₅.

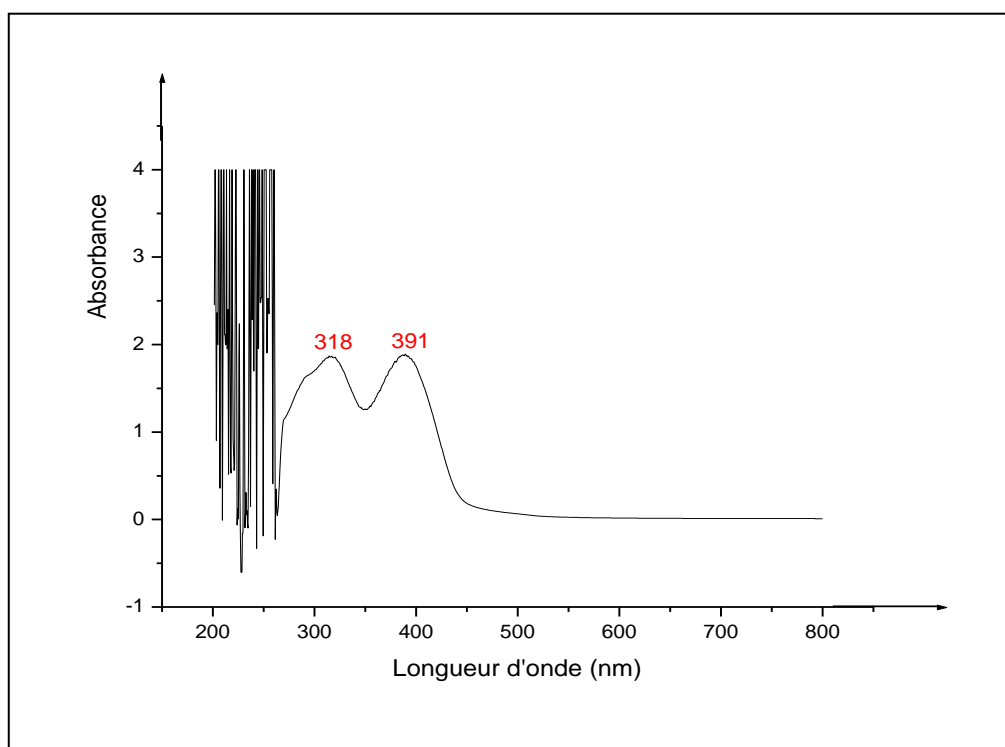


Figure 24: Spectre UV-vis du complexe de cobalt (II) L₆.

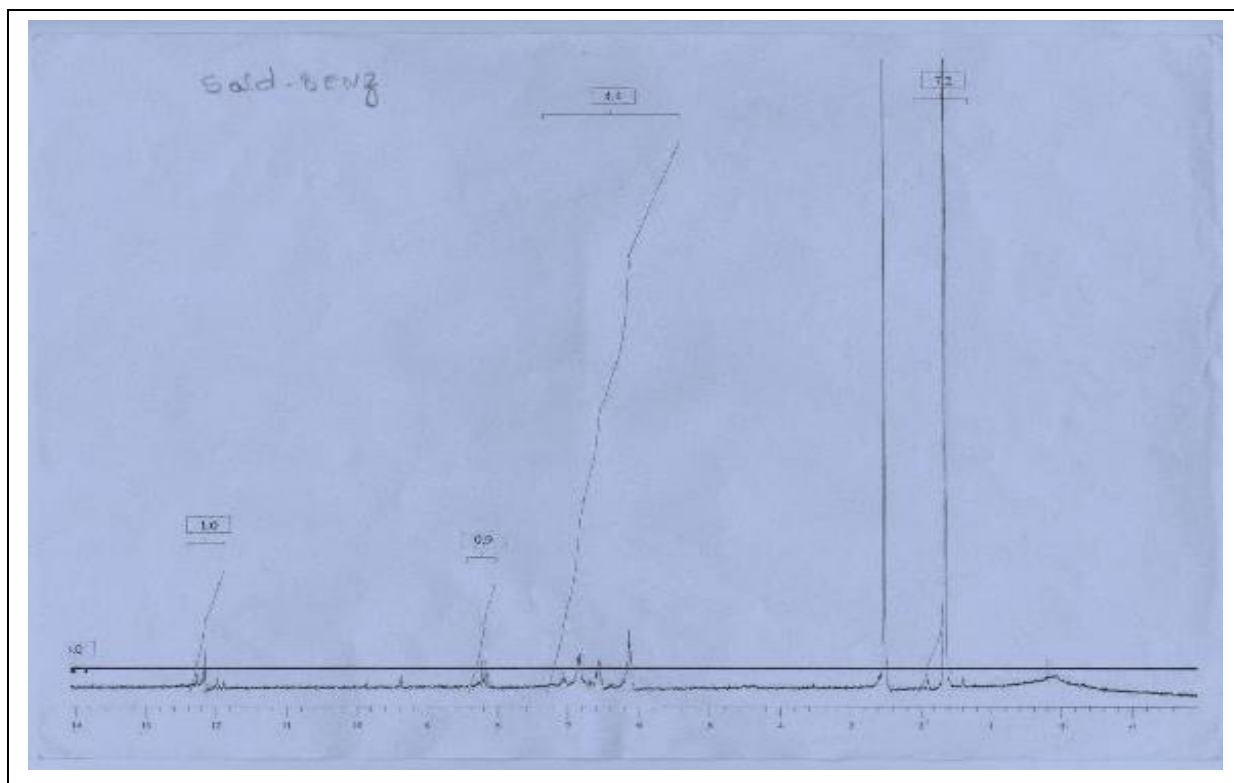


Figure 25 : RMN ^1H du ligand L $_4$.

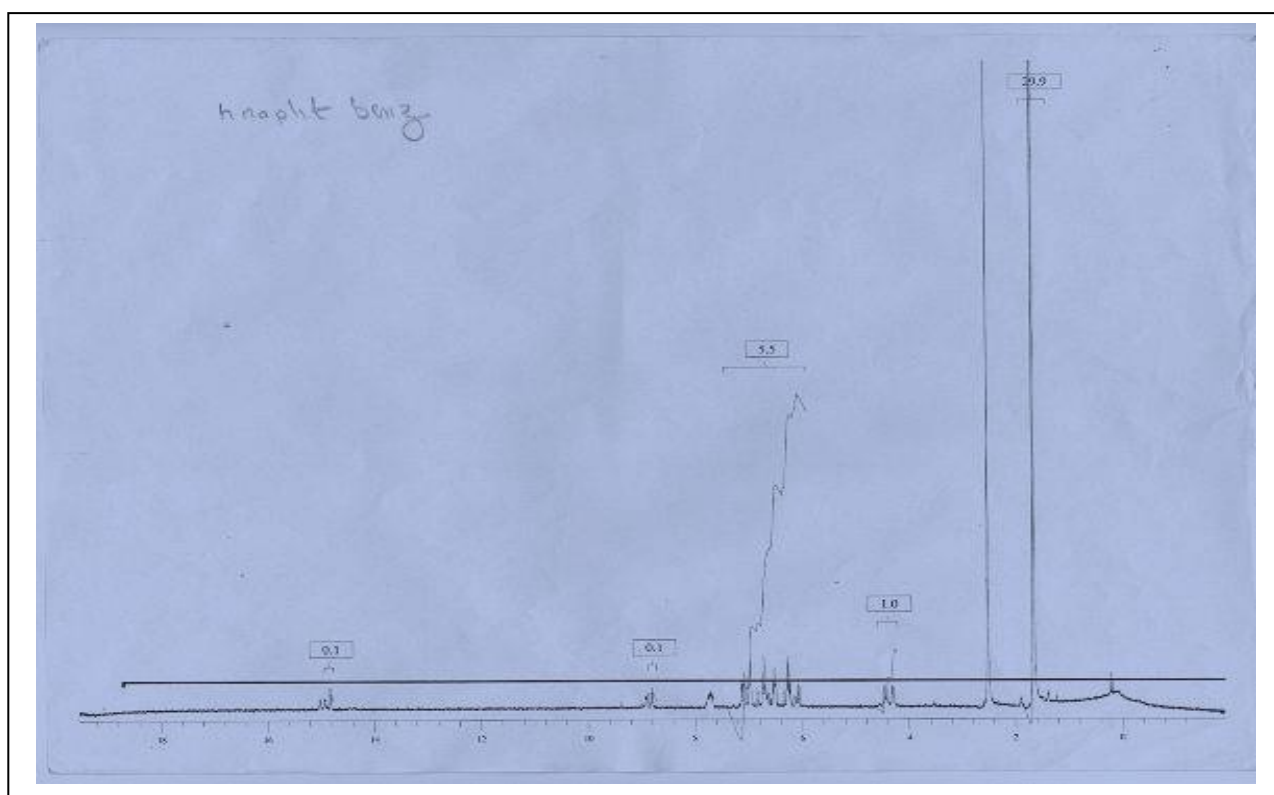


Figure 26: RMN ^1H du ligand L $_5$.

Electrochemical and Quantum Chemical Studies of Adsorption and Corrosion Inhibition of Two New Schiff Bases on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media

Houria Debab¹, Tahar Douadi¹, Djamel Daoud^{1,2,*}, Saifi Issaadi¹, Salah Chafaa¹

¹ Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC), Département de Génie des Procèdes, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

² Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 47133, Ghardaïa, Algeria

*E-mail: daoudkamal88@yahoo.fr.

Received: 23 January 2018 / Accepted: 15 March 2018 / Published: 5 June 2018

The inhibiting effect of two newly synthesized Schiff bases was investigated on the corrosion of carbon steel in 1M hydrochloric acid solution under various conditions by weight loss, impedance, and potentiodynamic polarization measurements. The Schiff bases used were 4,4'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine) diphenylether (L1) and 4,4'-bis(2-Hydroxy-1-naphthaldéhyde imine) diphenylmethane (L2). The inhibition efficiency of these compounds varied with concentration and immersion time. Potentiodynamic polarization study indicated that the tested compounds are mixed type (cathodic/anodic) inhibitors. Electrochemical impedance spectroscopy was also used to investigate the mechanism of corrosion inhibition, it showed that the charge transfer resistance (R_{ct}) increased and double layer capacitance (C_{dl}) decreased with an increase in the inhibitor concentration. The inhibition efficiency was found to increase with increasing inhibitor concentration. The adsorption of the inhibitor on the metal surface obeys Langmuir isotherm.

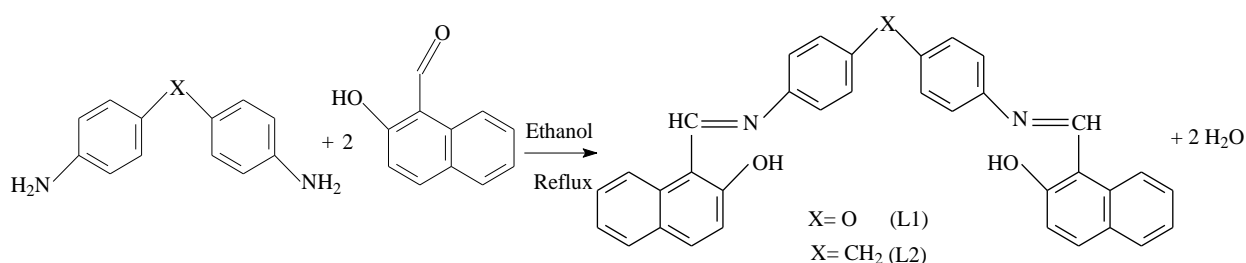
Keywords: Schiff base, Carbon steel, Corrosion inhibitor, EIS, Polarization, DFT.

1. INTRODUCTION

Compounds were synthesized from the condensation reactions product of an amine and ketone or aldehyde with a general formula of $R_2C=NR$ —Schiff bases are well-known organic inhibitors [1,2]. The use of organic products type Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel has expected a great importance in reason of their application in the prevention of corrosion under various aggressive environments [3,4]. Many research works shown that the inhibition efficiency of Schiff bases is much

greater than that of corresponding amines and aldehydes and attributed this to the presence of an HC=N group in the molecules which enriches the electron cloud [5–7]. Synthesis and characterization of Schiff bases are very important because of their potential applications and properties such as anticancer, anticonvulsant, antitumor, antifungal, antibacterial, antitubercular, antioxidant, antimalarial, anti-inflammatory, corrosion inhibitor, biological, anti- HIV and pesticidal properties [8]. Heterocyclic organic compounds containing nitrogen, sulphur or oxygen atoms are often used to protect metals from corrosion [9]. These atoms are the active sites for the process of adsorption on the metal surface. The adsorption process, and consequently the inhibition efficiency and even the inhibition mechanism depend on the electronic and structural characteristics of the inhibitor, the nature of the surface, the temperature and pressure of the reaction, the flow velocity as well as composition of the aggressive environment [10–13]. Theoretical chemistry has been used recently to explain the mechanism of corrosion inhibition, such as quantum chemical calculations [14–16]. Theoretical calculations have been shown a very useful tool for studying the mechanism [17–19].

In the present study, we report the synthesis and structural characterization of tétradentate symmetrical Schiff bases (Scheme 1). A detailed study of their inhibition behavior, as well as a study on their EIS, polarization curves and weight loss is also reported.



L1: $\text{X} = \text{O}$ (4,4'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine)diphenyl ether; $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$)

L2: $\text{X} = \text{CH}_2$ (4,4'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine)diphenyl methane; $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$)

Scheme 1. Synthetic way for ligands L1 and L2

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

All materials and solvents were analytical reagent grade. 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenyl methane and 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde were commercial samples supplied by Aldrich and purified by standard procedures. Their purity was determined by thin layer chromatography (TLC).

A three-electrode cell, consisting of carbon steel X48 working electrode (WE) was prepared from a cylindrical carbon steel bar with chemical composition reported as C: 0.45-0.50, $\text{Si} \leq 0.40$, Mn: 0.50-0.80, S: 0.015-0.035, $\text{Cr} + \text{Ni} + \text{Mo} \leq 0.63$ and Fe: rest (in wt. %). The electrode was sealed in a Teflon tube with polyester leaving only the working area exposed and so only, its cross section (6 mm in diameter) was allowed to contact the acidic solution. The exposed surface (0.28 cm^2) was polished using different grades of emery paper (800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2400 and 4000 grades) prior to

each experiment, and then rinsed with double distilled water and finally degreased with acetone before their immersion in the acid solution. A counter electrode (CE) was a large plate of platinum (2 cm²) and the saturated calomel electrode (SCE) was also employed as a reference electrode (RE). All experiments were achieved in room condition without stirring.

2.1. Synthesis of inhibitors

The Schiff bases (Scheme 1) were prepared according to the described procedure [20]. To a stirred ethanoic solution (20 ml) of 4,4'-diaminodiphenyl ether (0.7 g, 1 mmol, MP: 188-192°C) or 4,4'-diaminodiphenyl methane (1.0 g, 1 mmol, MP: 92°C) with 2-Hydroxy-1-naphtaldéhyde (1.75 g, 2 mmol) was added. The light brown solution was stirred and heated to reflux for 3h. A yellow precipitate was obtained that was filtered off and washed with hot ethanol. Yield of products were obtained 88.8% and 80.70% and their melting points 117.59 °C and 256.95°C respectively. Identification of structure of synthesized Schiff bases was performed by IR, DSC and elementary analysis. Elemental analysis calculated for C₃₄H₂₄N₂O₃ (L1): calculated: C, 79.77; H, 5.02; N, 5.64. Found: C, 79.41; H, 5.01; N, 5.47% and for C₃₅H₂₆N₂O₂ (L2): calculated: C, 82.94; H, 5.34; N, 5.36. Found C, 82.74; H, 5.32; N, 5.29%. FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν (C=N) peak at 1622 cm⁻¹ (L1) and 1626 cm⁻¹ (L2), the absence of a ν (C=O) peak at around 1700 cm⁻¹ is symbolic of Schiff's bases condensation, peak of phenolic OH at 3442 cm⁻¹ and 3445 cm⁻¹ for two compounds respectively. ν = 1242 cm⁻¹ (C-O-C).

2.2. Electrolyte

All tests were performed at room temperature. M in 1M HCl. The solutions were prepared by the dilution of analytical grade of 37 % HCl with double distilled water in the absence and presence of inhibitors.

2.3. Weight loss measurements

The weight loss experiments were performed using cylindrical carbon steel coupons (Good fellow, 99.998%) having the dimensions, 2 cm × 2 cm × 0.5 cm, and the exposed total area is 8,058 cm². The specimens were scraped with a series of emery paper (100, 220, 320, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2400 and 4000 grades). The specimens were immersed in 50 mL of 1M HCl with and without the addition of the inhibitor; all the aggressive acid solutions were open to air. After immersion times, the specimens were taken out, washed, dried, and weighed accurately. All weight-loss measurements were performed in triplicates and the maximum standard deviation in the observed weight loss was ±0.1 mg. The loss in weight (mg cm⁻²), the corrosion rate (mg cm⁻² h⁻¹) and the percentage of the inhibition efficiency over the exposure time were calculated as reported in our previous work. The average weight loss ΔW (mg) was calculated using the following equation [21]:

$$\Delta W = W_0 - W \quad (1)$$

where W_0 and W are the average weight of specimens before and after immersion, respectively.

The corrosion rate, C_R ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) was calculated using the following equation [22]:

$$C_R = \frac{\Delta W}{St} \quad (2)$$

where ΔW is the mass loss, S the area of the specimen (cm^2) and t is the immersion period (h). The percentage inhibition efficiency IE (%) was calculated using the relationship [23]:

$$IE (\%) = \left(\frac{C_R - C_{R(\text{inh})}}{C_R} \right) \times 100 \quad (3)$$

C_R and $C_{R(\text{inh})}$ are corrosion rates in the absence and presence of inhibitor, respectively and surface coverage (θ) values were calculated with the following equation:

$$\theta = \left(\frac{C_R - C_{R(\text{inh})}}{C_R} \right) \quad (4)$$

2.4. Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were performed using a Voltalab potentiostat model PGZ-301. In order to obtain a steady state open circuit potential, the working electrode was submerged in the aggressive media for 30 min before the measurements. The electrochemical impedance spectroscopy measurements were carried out at open corrosion potential (E_{corr}) with a frequency range within the limits 100 kHz and 10 mHz with a sinusoidal signal amplitude equal to 10 mV. Potentiodynamic anodic and cathodic polarization curves were performed using a scan rate equal 0.5 mV s^{-1} from -250 to -850 mV of anodic or cathodic over potential, respectively for various concentrations of inhibitors.

2.5. Spectroscopiques analysis

IR spectra were registered as KBr discs using a Perkin-Elmer FT-IR 1000 series spectrophotometer in the range $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. The melting points were specified with a Kofler bench. The thermograms of DSC were registered on a DSC822e-Mettler-Toledo Software star device in the temperature range from 40 to $400 \text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen purge.

2.6. Scanning electron microscope analysis (SEM)

The carbon steel specimens were scraped with a series of emery paper (100, 320, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 and 2400 grade) and then cleaned with distilled water and acetone. After immersion in 1M HCl solution in the absence and the presence of $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ of inhibitors L1 and L2 at atmosphere conditions for 24 h, the specimen was washed with bidistilled water, dried with a cold air, and then the SEM pictures were registered using JEOL JSM-7001F-Japan. Analytical scanning electron microscope in the vacuum mode by the instrument operated at 10 kV.

2.7.1. Theoretical study

2.7.1. Quantum chemical calculations Study

Quantum chemical study was performed on Schiff bases to estimate the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the number of transferred electrons (ΔN) and the dipole moment (μ). The calculations were conducted using the Gaussian 09 program and the Gauss View Molecular Visualization program [24]. Geometry optimization of the studied products were carried out by density functional theory (DFT) level with the non-local hybrid density functional B3LYP [25] at basis sets 6-31G (d,p) [26].

2.7.2. Molecular dynamics (MD) simulation

Molecular dynamics simulations were achieved by using Materials Studio 7.0 software from Accelrys Inc. [27]. Fe (1 1 0) plane was cleaved from pure Fe crystal, and then was extended to construct a suitable supercell (10×10) to obtain the Fe (1 1 0) model with $24.82 \text{ \AA} \times 24.82 \text{ \AA} \times 10.135 \text{ \AA}$. The optimized inhibitor molecule was too built. The MD simulation of the interaction between the inhibitors molecules and the Fe surface (1 1 0) was performed in a simulation box ($24.82 \text{ \AA} \times 24.82 \text{ \AA} \times 25.13 \text{ \AA}$) with periodic boundary conditions to model a representative face of an interface deprived of any arbitrary boundary effects. The box includes of a Fe plate and a vacuum layer of 10 \AA in height.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Weight loss tests

Table 1. Corrosion parameters obtained by weight-loss test in 1M HCl solution at various concentrations of the tested compounds.

t (h)	compound	C_{inh} (M)	ΔW (g)	C_{R} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	IE (%)
6	L1	Blank	0.073	1.5099	-----
		5×10^{-6}	0.039	0.8066	46.58
		7.5×10^{-6}	0.035	0.7239	52.05
		10^{-5}	0.032	0.6619	56.16
		5×10^{-5}	0.028	0.5791	61.64
	L2	Blank	0.0585	1.2099	-----
		5×10^{-6}	0.0474	0.9803	18.97
		7.5×10^{-6}	0.0348	0.7197	40.52
		10^{-5}	0.0217	0.4488	62.90
		5×10^{-5}	0.0173	0.3516	70.93
24	L1	Blank	0.189	0.9773	-----
		5×10^{-6}	0.082	0.4240	56.61
		7.5×10^{-6}	0.076	0.3930	59.78
		10^{-5}	0.072	0.3723	61.90
		5×10^{-5}	0.049	0.2534	74.07
	L2	Blank	0.1212	0.6266	-----
		5×10^{-6}	0.0697	0.3604	42.48
		7.5×10^{-6}	0.0615	0.3180	49.25
		10^{-5}	0.0419	0.2167	65.42

 5×10^{-5}

0.0270

0.1396

77.72

The weight loss of carbon steel specimens in 1M HCl solution, with and without different concentrations of the investigated inhibitors, was determined after different immersion time intervals of 6 and 24 h at room temperature. The Inhibitory efficiency percentage values IE (%) and corrosion rate (C_R) found from weight loss method at different concentrations of each inhibitor are given in Table 1.

It has been obtained that the inhibition efficiency of the examined compounds increases with increase in concentration. The maximum inhibition efficiency for each compound was obtained at 5×10^{-5} M and further increase in concentration did not cause any appreciable change in the performance of inhibitors.

It is clear that the gradual increase of the inhibitor concentration from 10^{-6} to 10^{-4} M by weight increases the adsorbed molecules onto the steel surface, which rises the surface coverage and inhibitory efficiency of the examined inhibitors. This impact may be attributed to the accumulation of the inhibitor molecules onto the metal surface, which decreases the interaction between the acidic medium and the metal surface. It can be concluded that these inhibitors act by adsorption on the surface of the carbon steel and the formation of a barrier layer between the metal and the aggressive medium [28].

3.2. Electrochemical impedance spectroscopy

The impedance experiment is a real tool and has been widely used in examining corrosion inhibition processes. It delivers information on both the resistive and capacitive behavior at the interface and makes possible to estimate the performance of the tested compounds as possible inhibitors against metals corrosion [29]. Nyquist representations of the inhibitors are presented in Fig. 1. It is clear from all diagrams that the impedance response of carbon steel in test solution was significantly changed after the addition of the inhibitors. The charge transfer resistance values were found from the diameter of the semicircles of the Nyquist plots. The inhibition efficiency of the inhibitor was calculated from the charge transfer resistance values by the following equation [30]:

$$IE (\%) = \left(\frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \right) \times 100 \quad (5)$$

where R_{ct} and $R_{ct(inh)}$ are the charge transfer resistances of the electrode without and with inhibitor, respectively.

The double layer capacitance (C_{dl}) values were obtained at the $f(-Z_{i_{max}})$ frequency, at which the imaginary component of the impedance is maximal according to equation (6).

$$C_{dt} = \left(\frac{1}{2\pi f(-Z_{i_{max}})} \right) \times \frac{1}{R_{ct}} \quad (6)$$

The values of this calculated IE (%) are listed in Table 2 from which it is also seen that the value of IE (%) increases as the concentrations of inhibitors increases in the solution.

Table 2. Electrochemical impedance parameters for carbon steel in 1M HCl with and without addition of various concentrations of Schiff bases inhibitors at 25 °C.

Compound	C_{inh} (M)	R_{ct} (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	IE (%)	θ
	Blank	20.3232	1054	-	-
L1	2.5×10^{-6}	23.9042	813.5	14.98	0.149
	5×10^{-6}	34.1000	810.6	40.40	0.404
	7.5×10^{-6}	44.8135	704.7	54.61	0.546
	10^{-5}	49.9810	280.0	59.33	0.593
	2.5×10^{-5}	73.3655	214.6	72.29	0.723
	5×10^{-5}	142.3166	139.9	85.21	0.852
L2	2.5×10^{-6}	46.0731	535.8	55.88	0.558
	5×10^{-6}	63.6952	504.5	68.09	0.681
	7.5×10^{-6}	68.3607	461.1	70.27	0.703
	10^{-5}	105.4814	375.3	80.73	0.807
	2.5×10^{-5}	184.4378	214.6	88.98	0.889
	5×10^{-5}	207.0002	135.1	90.18	0.902

The EIS studies (Fig. 1) show that the presence of Schiff bases (0.05 mM) increases the corrosion inhibitors efficiency to 90 % in the corrosive medium.

After analysis of impedance results, we found that the values of the charge transfer resistance, R_{ct} , increases in the inhibitory system than the uninhibited system. A great resistance is associated with the slowing corrosion system and decreases the active surface needed for the corrosion reaction [31], the decrease of C_{dl} with inhibitor concentration is maybe due to a decrease in local dielectric constant and/or an increase in the thickness of a protective layer at the electrode surface [32,33].

The impedance data of carbon steel in 1M HCl are analyzed in terms of an equivalent circuit model (Fig. 2) which R_{ct} is the charge transfer resistance is placed in parallel to the double layer capacitance C_{dl} both in series with the solution resistance R_s .

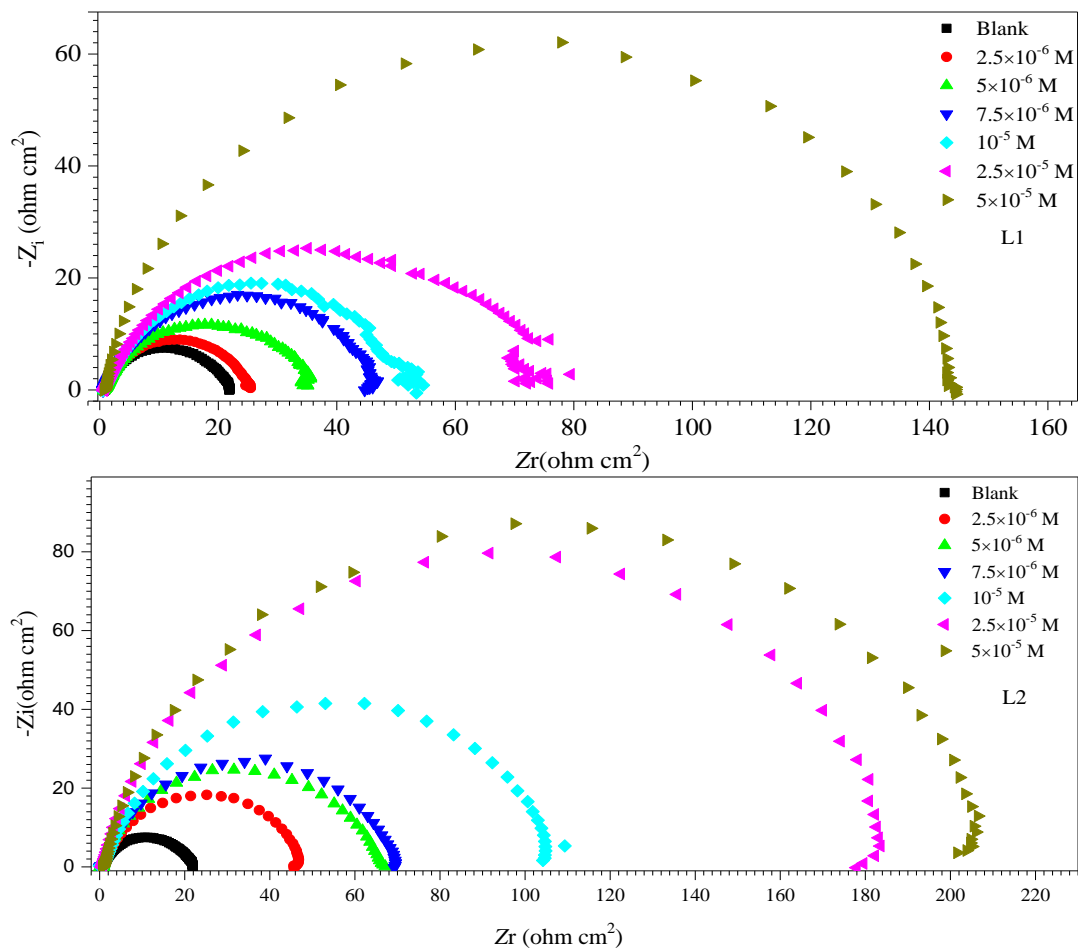


Figure 1. Nyquist diagrams for carbon steel in 1M HCl containing different concentrations of Schiff bases inhibitors at room temperature.

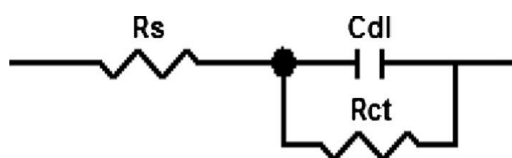


Figure 2. The equivalent circuit model used to fit the experimental results.

3.3. Tafel polarization

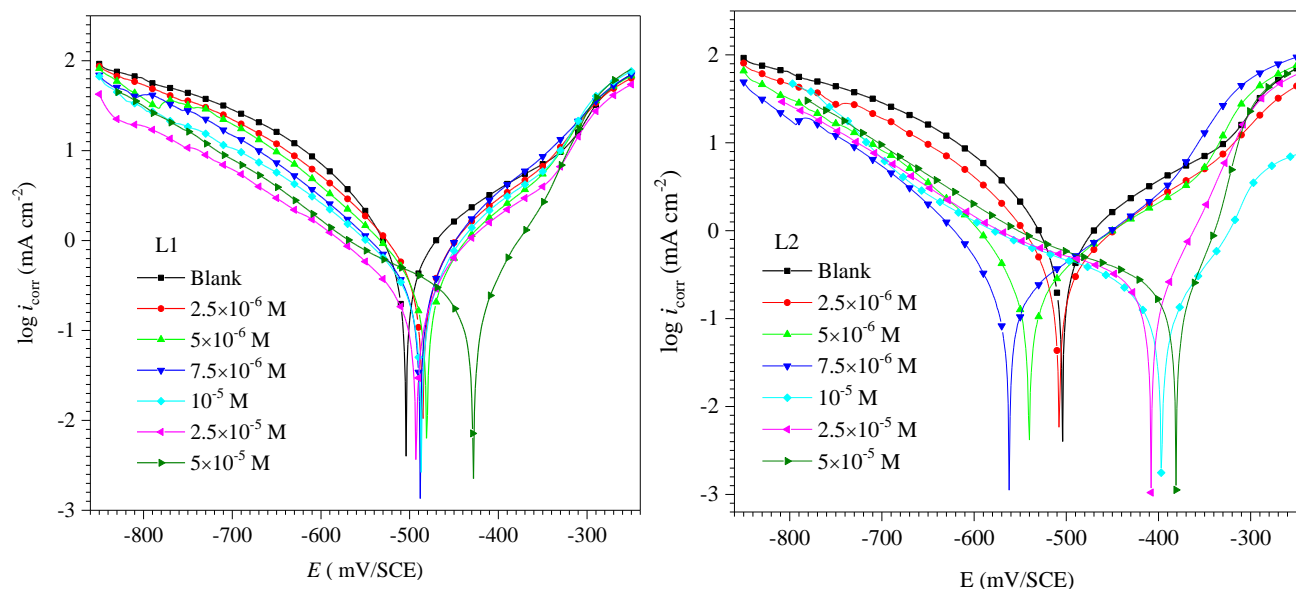


Figure 3. Tafel polarization curves for carbon steel obtained at 25 °C in 1M HCl solution containing various concentrations of inhibitors.

Fig. 3 shows anodic and cathodic polarization plots recorded on a carbon steel electrode in 1M HCl in the absence and presence of different concentrations of inhibitors at ambient temperature. Corrosion is an electrochemical phenomenon and inhibitors decrease the velocity of electrochemical electrode reactions. Table 3 shows the electrochemical corrosion kinetic parameters, i.e., corrosion potential (E_{corr}), cathodic and anodic Tafel slopes (β_c , β_a) and corrosion current density (i_{corr}) found by extrapolation of the Tafel lines.

E_{corr} values of inhibited and uninhibited systems do not vary significantly, which indicate that the addition of the examined compounds affected both anodic and cathodic reactions signifying that the Schiff bases were a mixed kind (anodic/cathodic) inhibitor [34,35]. In each diagram, it is clear that the current density of the anodic and cathodic slops is moved towards inferior values, which indicates the corrosion mitigation. This displacement is more evident with the rise in the concentration of the corrosion inhibitor when compared to the blank material [36]. This result suggests that the addition of the synthesized inhibitors reduces anodic dissolution and retards the hydrogen evolution reaction [37].

The inhibition efficiency IE (%) and surface coverage (θ) have been calculated according to equations (7) and (8) respectively [38,39]:

$$IE (\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \tag{7}$$

$$\theta = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \tag{8}$$

where $i_{corr(inh)}$ is the inhibited and i_{corr} the uninhibited current density, respectively.

It can be seen that the corrosion rate reduced and inhibition efficiency IE (%) increased by increasing inhibitor concentration.

Table 3. Corrosion parameters for carbon steel in 1M HCl found by Tafel plots in the absence and presence of the evaluated inhibitors at 25 °C.

Com.	C_{inh} (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	IE (%)	θ
	Blank	505	86.9	133.7	650.9	30.91	-	-
	2.5×10^{-6}	503	109.5	106.3	490.2	41.92	24.68	0.25
	5×10^{-6}	509	114.5	101.7	370.8	54.17	43.03	0.43
L1	7.5×10^{-6}	524.5	116.6	82.6	342.8	54.42	47.33	0.47
	10^{-5}	503	118.9	86.3	304.5	63.47	53.21	0.53
	2.5×10^{-5}	530.5	128.4	89.1	215.8	86.45	66.84	0.67
	5×10^{-5}	509	164.7	67.2	173.8	95.73	73.29	0.73
	2.5×10^{-6}	502	82.2	122.5	326.5	53.39	49.83	0.50
	5×10^{-6}	542	89.9	141.4	230.1	88.48	64.64	0.65
L2	7.5×10^{-6}	541	87.3	169.7	207.9	104.8	68.05	0.68
	10^{-5}	525	77.4	131.8	126.7	149.8	80.53	0.81
	2.5×10^{-5}	502.5	81.9	48.3	111.9	156.09	82.80	0.83
	5×10^{-5}	496	62.7	76.5	76.5	169.5	88.24	0.88

3.4. Adsorption isotherm

The adsorption isotherm can deliver significant information about the interaction of the Schiff base products and the metal surface, so it is essential to know the mode of adsorption (chemisorption or physisorption), and the adsorption isotherm that fits the experimental data. Langmuir adsorption isotherm was found to provide the top description of the adsorption behavior of the examined inhibitors [40,41]. A straight line is obtained by plotting C/θ vs. C for L1 and L2 as presented in Fig. 4. The regression coefficients of the fitted curves are around unity ($R^2 = 0.999$ for L1 and $R^2 = 0.994$ for L2), demonstrating that the adsorption of these inhibitors on the carbon steel surface obeys the Langmuir isotherm which is given by the following equation [42]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (9)$$

where K_{ads} is the equilibrium constant of the adsorption process equal to $1.53 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ and $6.76 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ for L1 and L2, respectively.

K_{ads} is related to the standard Gibbs free energy of adsorption, ΔG_{ads}^0 according to [43].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (10)$$

where R ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) is the universal gas constant and T (K) is the absolute temperature and 55.5 (mol L^{-1}) is the molar concentration of water in solution.

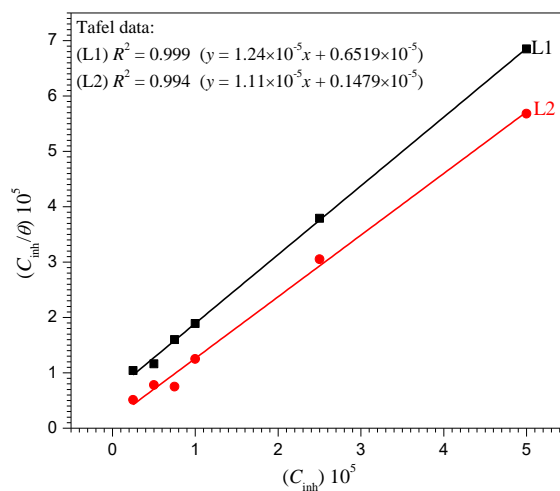
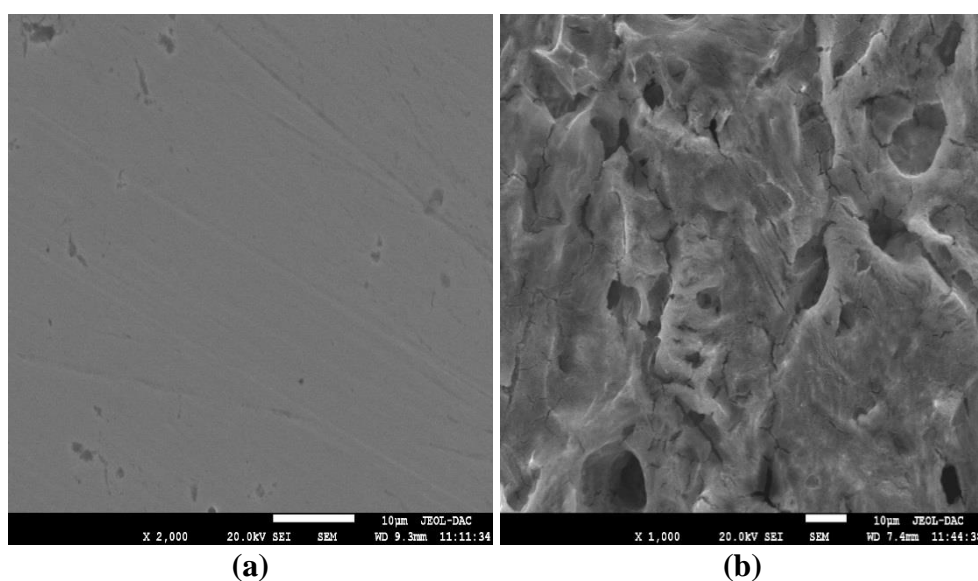


Figure 4. Langmuir adsorption plots for carbon steel in HCl 1M containing different concentrations of Schiff bases compounds

From Eq. (10), the value of ΔG_{ads}^0 was calculated as $-39.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-43.19 \text{ kJ mol}^{-1}$. The negative values of ΔG_{ads}^0 designate spontaneous adsorption of molecules on the carbon steel surface and strong interaction between inhibitor molecules and the metal surface. It is established that the values of ΔG_{ads}^0 around or less than -20 kJ mol^{-1} indicate physisorption and the values of ΔG_{ads}^0 around or greater than -40 kJ mol^{-1} are considered as chemisorption. This indicated that the adsorption of investigated Schiff bases on the metal surface is chemisorption [44].

3.5. Scanning electron microscopic (SEM) analysis



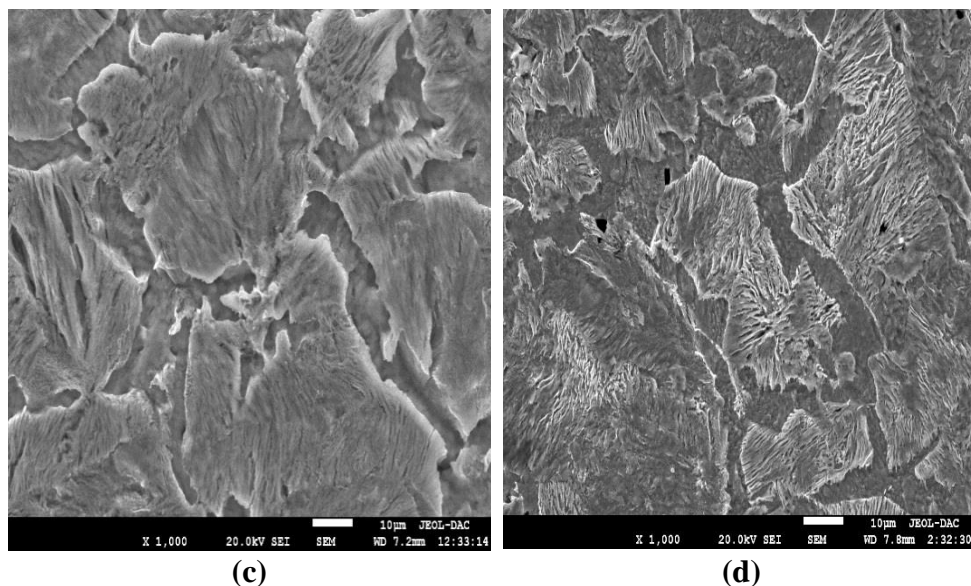


Figure 5. SEM pictures of: (a) freshly polished carbon steel surface abraded without immersion in test solutions at 25 °C, (b) after 24 h immersion in 1M HCl without inhibitor, (c) after 24 h immersion in 1M HCl containing 5×10^{-5} M of the inhibitor L1 and, (d) after 24 h immersion in 1 M HCl containing 5×10^{-5} M of the inhibitor L2.

The surface images of the carbon steel exposed to 1M HCl in the absence and presence of Schiff bases were obtained by SEM. The experimental results were gathered (Fig. 5), from which it can be seen that before immersion, the metal surface seemed smooth (Fig. 5a). In the presence of the uninhibited 1M HCl solution, a damaged and heterogeneous surface is observed because of severe corrosion of carbon steel by the aggressive acid (Fig. 5b). However, in the presence of the inhibitors L1 and L2 (Fig. 5c and d) respectively, much less damage was caused on the metal surface, which confirms the inhibition effect. Therefore, it can be concluded that the Schiff bases possess a good inhibiting ability for steel corrosion [45,46].

3.6. Theoretical section

3.6.1. DFT calculation

The inhibitory effect of the inhibitors regularly depends on the adsorption of these molecules on the metal surface, this adsorption depending on the molecular structures [47]. Amongst quantum chemical approaches for evaluation of corrosion inhibitors, density functional theory (DFT) has some merits and appears to be adequate for obtaining the required electronic data responsible for inhibitory action [48]. The frontier orbitals electron density distributions have a great importance in describing the adsorption preference of the inhibitors [49]. The reactive ability of the inhibitor is considered to be closely related to their frontier molecular orbitals, the HOMO and LUMO [50,51]. The following quantum chemical indices were considered: the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ and the dipole moment (μ). The E_{HOMO} is often associated with the electron donating ability of a molecule. The inhibition efficiency increases with increasing E_{HOMO} values. High E_{HOMO} values indicate that the

molecule has a tendency to donate electrons to appropriate acceptor molecules with low energy empty molecular orbitals. E_{LUMO} indicates the ability of the molecule to accept electrons. The lower value of E_{LUMO} , suggesting that the molecule easily accepts electrons from the donor molecules [52]. The calculated parameters of the two molecules such as E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ and the dipole moment (μ), the Ionization Potential (I), the Electron Affinity (A), the electronegativity (χ), the global hardness (η), the global softness (σ), and the fraction of electron transferred (ΔN) are shown in Table 4. The ionization potential (I) and the electron affinity (A) are defined as follows:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (11)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (12)$$

Then the electronegativity and the global hardness were evaluated, based on the finite difference approximation, as linear combinations of the calculated I and A [49].

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \text{ (eV)} \quad (14)$$

Softness is the inverse of hardness:

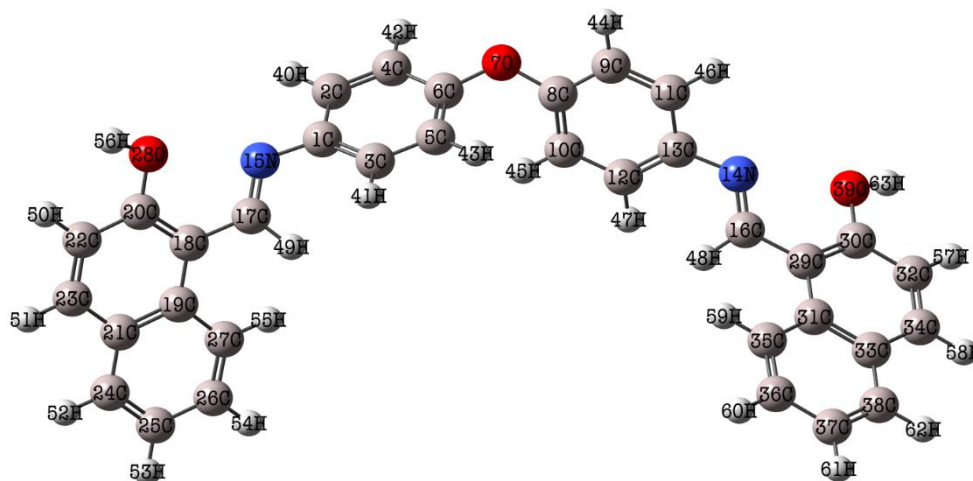
$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (15)$$

The obtained values of χ and η are used to calculate the fraction of the electron transferred, ΔN , from the inhibitor to metallic surface as follow [53]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (16)$$

In order to calculate the fraction of electrons transferred, a theoretical value for the electronegativity of iron was employed $\chi_{\text{Fe}} = 7$ eV and a global hardness of $\eta_{\text{Fe}} = 0$ eV [54].

The optimized structures of the examined Schiff bases in the neutral form including their HOMO and LUMO distributions density are presented in Figs. 6, 7 and 8. Positive and negative regions are shown by green and red colors respectively.



(L1)

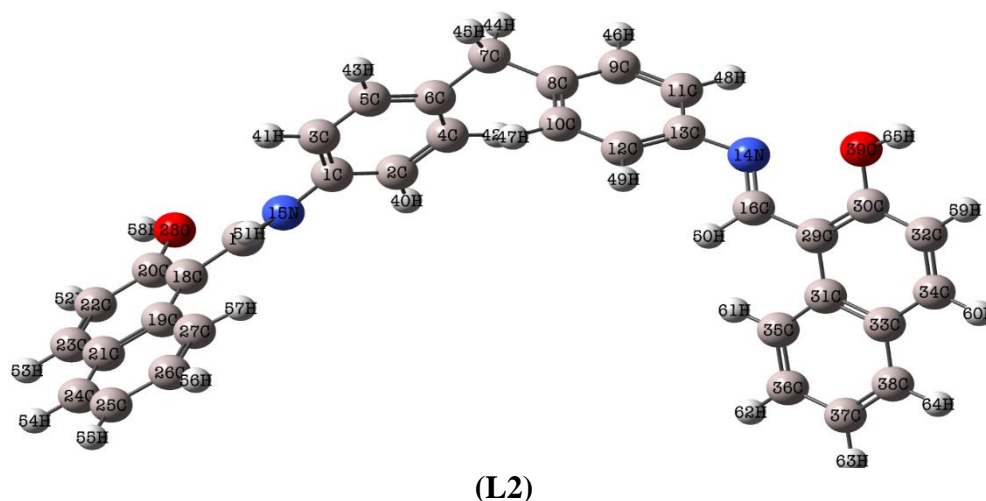


Figure 6. Optimized molecular structures of L1 and L2.

Chemical reactivity and kinetic stability of the molecule are designated by the Frontier orbitals. A large HOMO–LUMO gap implies high kinetic stability and low chemical reactivity, as it is energetically unfavorable to add an electron to a high-lying LUMO, to extract electrons from low-lying HOMO.

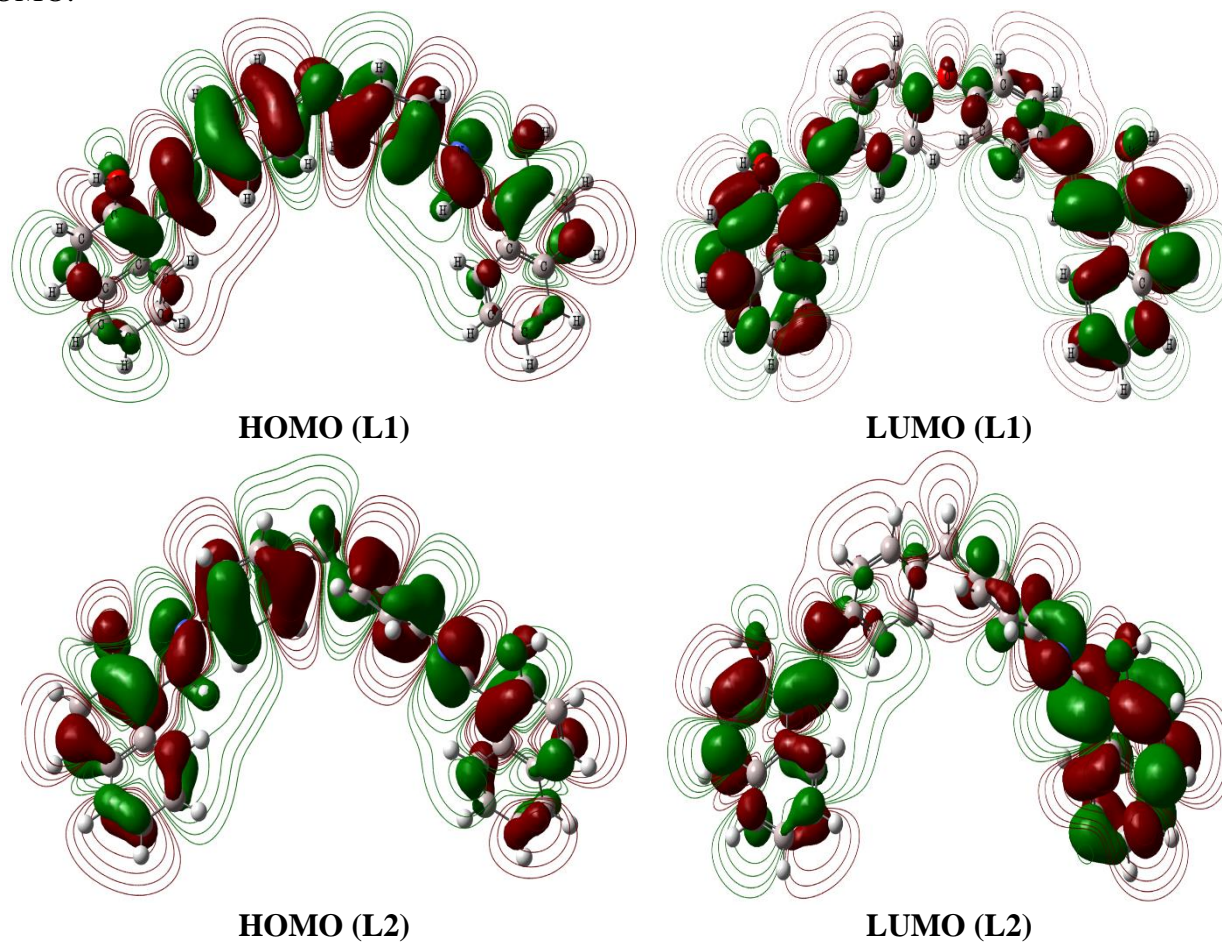


Figure 7. Frontier molecule orbital density distributions of L1 and L2: HOMO (left); LUMO (right).using DFT at the B3LYP/6-31G (d,p) basis set level.

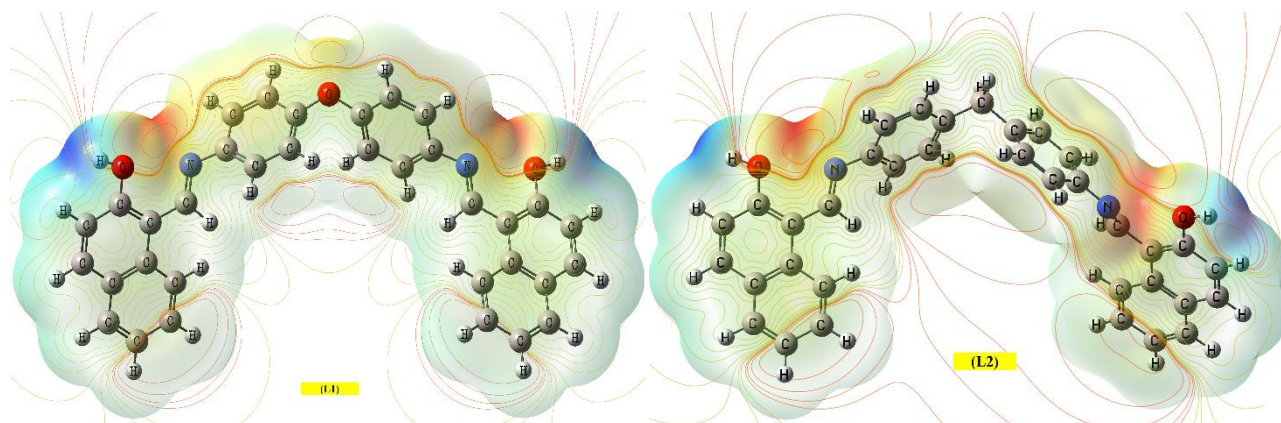


Figure 8. Contour map of electrostatic potential calculated by the DFT/B3LYP//6-31G (d,p) of L1 and L2 inhibitors.

The energy difference between the HOMO and LUMO are -7.22 and -7.10 eV for L1 and L2, respectively, which implies that the compound L2 has a higher kinetic stability and high inhibition efficiency. The dipole moment (μ) is a measure of the polarity of a covalent bond, which is related to the distribution of electrons in a molecule, the low value of dipole moment of the molecule may decrease the dipole–dipole interaction [55]. The values of the dipole moment of L1 and L2 are 3.89 and 2.71 Debye, respectively, suggesting that L2 molecules are more favored for the accumulation of the inhibitor molecules on the metal surface. The fraction of electrons transferred (ΔN) values describes the inhibition achieved from electron donations. The inhibition efficiency increases with increasing electron-donation ability to the metal surface [56].

Table 4. Quantum parameters of two compounds calculated using DFT at the B3LYP/6-31G (d,p) basis set.

Quantum parameter	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ	ΔN (eV)
L1	-6.30	0.92	7.22	3.89	6.30	-0.92	2.69	3.61	0.27	0.59
L2	-6.17	0.93	7.10	2.71	6.17	-0.93	2.62	3.55	0.28	0.61

Mulliken charge analysis is used to estimate the adsorption centers of inhibitors, the calculated Mulliken charges of selected atoms are presented in Table 5. It is possible to observe that the heteroatom afford a noticeable excess of negative charges could act as a nucleophilic reagent [57]. Therefore, are the active adsorption sites. The highest negative charges were located on O7 (-0.57) and N14 (-0.456) atoms, and negative charges around carbon atoms of the aromatic rings. Natural bonding orbital (NBO) analysis is performed to understand intramolecular bonding and interaction among bonds [58], NBO examination is used to calculate the distribution of electron density in atoms and in bonds between atoms, the negative NBO charges were detected on O7, C7, N14, O28 and O39 atoms

for both molecules. The highest negative charge was detected on O39 as (-0.65833) and (-0.65819) for L1 and L2, respectively. NBO values are listed in Table 5.

Table 5. Mulliken and NBO atomic charges for L1 and L2 molecules.

L1			L2		
Atom	Mulliken charges	NBO charges	Atom	Mulliken charges	NBO charges
C1	0.239778	0.12833	C1	0.247938	0.11585
C2	-0.095713	-0.22556	C2	-0.104502	-0.21826
C3	-0.096188	-0.26019	C3	-0.108730	-0.25165
C4	-0.124397	-0.22507	C4	-0.124518	-0.27037
C5	-0.153305	-0.23034	C5	-0.121925	-0.28793
C6	0.137479	-0.03909	C6	0.320050	0.29697
C7	-0.309531	-0.48380	O7	-0.575284	-0.50964
C8	0.136375	-0.03968	C8	0.320042	0.29696
C9	-0.145713	-0.23296	C9	-0.124516	-0.27037
C10	-0.130595	-0.22169	C10	-0.121915	-0.28792
C11	-0.093918	-0.22648	C11	-0.104505	-0.21827
C12	-0.097180	-0.25820	C12	-0.108731	-0.25166
C13	0.240411	0.12831	C13	0.247936	0.11585
N14	-0.453806	-0.41728	N14	-0.456486	-0.41801
N15	-0.452344	-0.41653	N15	-0.456470	-0.41801
C16	0.088042	0.09301	C16	0.087207	0.09116
C17	0.088196	0.09306	C17	0.087179	0.09115
C18	0.043252	-0.14349	C18	0.043563	-0.14318
C19	0.049782	-0.01769	C19	0.049997	-0.01790
C20	0.283017	0.37402	C20	0.282916	0.37372
C21	0.100045	-0.07704	C21	0.099943	-0.07695
C22	-0.126367	-0.30562	C22	-0.126349	-0.30547
C23	-0.131031	-0.17979	C23	-0.131105	-0.17994
C24	-0.130325	-0.20297	C24	-0.130202	-0.20281
C25	-0.092698	-0.24717	C25	-0.092739	-0.24715
C26	-0.091754	-0.22344	C26	-0.091652	-0.22348
C27	-0.138763	-0.22835	C27	-0.138693	-0.22851
O28	-0.520241	-0.65797	O28	-0.520649	-0.65834
C29	0.043603	-0.14338	C29	0.043584	-0.14319
C30	0.282523	0.37382	C30	0.282906	0.37373
C31	0.049358	-0.01766	C31	0.049982	-0.01790
C32	-0.126264	-0.30579	C32	-0.126349	-0.30548
C33	0.100195	-0.07707	C33	0.099942	-0.07695
C34	-0.131045	-0.17981	C34	-0.131104	-0.17994
C35	-0.139008	-0.22823	C35	-0.138690	-0.22851
C36	-0.091775	-0.22320	C36	-0.091655	-0.22348
C37	-0.092705	-0.24705	C37	-0.092738	-0.24715
C38	-0.130342	-0.20314	C38	-0.130202	-0.20281
O39	-0.520452	-0.65819	O39	-0.521212	-0.65833

3.6.2. Molecular dynamic simulation

structure

top view

side view

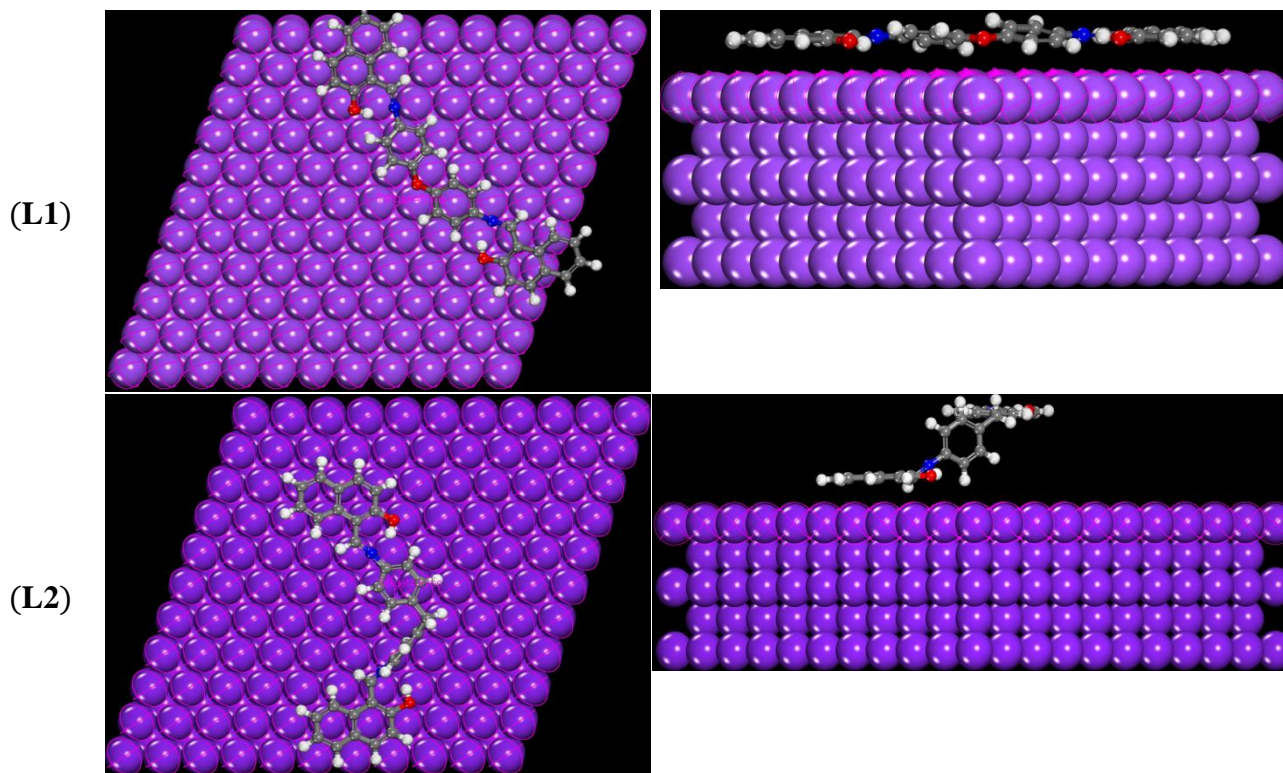


Figure 9. Equilibrium adsorption configurations of inhibitors L1 and L2 on Fe (1 1 0) surface obtained by molecular dynamic simulations.

Molecular dynamics can be applied to the structural study of molecules as well as to large interacting systems. These simulations serve as structural and dynamic models for the comprehension of experimental results. The behavior of the inhibitors on the surface was studied by MD simulations. The use of the molecular dynamics simulations is a useful and modern tool to research the interaction between inhibitors and metal surface [59]. Fig. 9 shows the equilibrium configurations of inhibitor molecules on the Fe (1 1 0) surfaces, the formation of the flat or parallel orientation on steel surface can be attributed to the relatively equal distribution of HOMO and LUMO densities on the whole molecule, confirming the strong interaction between the molecule and iron atoms [60]. The calculated adsorption energy and rigid adsorption energy are presented in Table 6. Large negative values of adsorption energies mean that the interaction between inhibitor molecules and Fe surface is strong and indicates the spontaneity of the adsorption process [61]. The high values of E_{ads} for L2 and L1 reflect the higher stability of inhibitor/surface interaction and accordingly increase their inhibition efficiencies [62,63]. This result is in agreement with the experimentally determined inhibition efficiencies.

Table 6. Outputs and descriptors calculated by the molecular dynamic simulations for adsorption of L1 and L2 derivatives on Fe (1 1 0) surface.

System	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy
L1-Fe(1 1 0)	-118.25	-454.13	-304.84	-149.29
L2-Fe(1 1 0)	-121.17	-457.19	-301.16	-156.02

4. CONCLUSIONS

The results presented in this work concern the synthesis of new compounds Schiff bases 4,4'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine)diphenyl ether (L1) and 4,4'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine) diphenyl methane (L2). Then, the characterization of these compounds by different methods of analysis (DSC, infrared (IR), elementary analysis and the study of these new Schiff bases was investigated on the corrosion of carbon steel XC48 in a 1M hydrochloric acid environment using weight loss, electrochemical impedance spectroscopy and curves of polarization.

- The inhibition efficiency measured through weight loss test can reach about 78 % at 5×10^{-5} M for two Schiff bases.
- Characterization by impedance spectroscopy shows that the charge transfer resistance increases with the increase in inhibitor concentration, while the capacity of the double layer decreases as the quantity of inhibitor increases.
- The results obtained by the plots of the polarization curves show that these Inhibitors are effective against corrosion of XC48 steel in 1M HCl media. We have inhibition efficiency increases with the inhibitor concentrations achieved 73.29 % for L1 and 88.24 % for L2; this study indicated that the tested compounds were of mixed type (cathodic/anodic) inhibitors.
- The results obtained from electrochemical measurements showed that the adsorption of Schiff bases L1 and L2 on carbon steel in 1M HCl solution follows Langmuir isotherm.
- A good agreement between the values of the inhibition efficiency determined by polarization Potentiodynamic (Tafel), by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by weight loss.
- The SEM images showed the presence of protective film on the carbon steel surface indicating the adsorption of products.
- The quantum chemical methods display a good relationship between the theoretical and experimental electrochemical study.

References

1. M. Hosseini, S.F.L Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2003) 1629.
2. Y.A. Balaban, S. Kandemir, G. Bereket, Y. Erk, *Mater. Chem. Phys.*, 85 (2004) 420.
3. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, *Mater. Chem. Phys.*, 107 (2008) 153.
4. S. Bilgiç, N. Çaliskan, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 79.
5. Y.K. Agrawal, J.D. Talati, M.D. Shah, M.N. Desai, N.K. Shah, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 633.
6. E. Bayol, T. Gurten, A.A. Gurten, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.*, 112 (2008) 624.
7. I.A. Aiad, N.A. Negm, *J. Surfact. Deterg.*, 12 (2009) 313.
8. S. Ilhan, H. Baykara, M.S. Seyitoglu, A. Levent, S. Ozdemir, A. Dundar, A. Oztomsuk, M.H. Cornejo, *J. Mol. Struct.*, 1075 (2014) 32.
9. K.M. Govindaraju, D. Gopi, L. Kavitha, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 2345.
10. M. Heydari, M. Javidi, *Corros. Sci.*, 61 (2012) 148.
11. X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2636.

12. A. Garnica-Rodriguez, J. Genesca, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 1809.
13. P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 761.
14. El Sayed H. El Ashry, Ahmed El Nemra, Sami A. Esawy, Safaa Ragaba, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3957.
15. P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1596.
16. Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuang, Y. Lu-An, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 645.
17. D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1911.
18. G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. Theochem*, 578 (2002) 79.
19. C. Ogretir, G. Bereket, *J. Mol. Struct. Theochem*, 488 (1999) 223.
20. Y.P. Cai, C.Y. Su, A.W. Xu, B.S. Kang, Y.E.X. Tong, H.Q. Liu, S. Jie, *Polyhedron*, 20 (2001) 657.
21. A.A. Farag, M.R. Noor El-Din, *Corros. Sci.*, 64 (2012) 174.
22. K. Boumhara, F. Bentiss, M. Tabyaoui, J. Costa, J.M. Desjobert, A. Bellaouchou, A. Guenbour, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1187.
23. Q.B. Zhang, Y.X. Hua, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1881.
24. Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
25. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.
26. G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 2193.
27. Materials Studio, version 7.0, Accelrys Inc., San Diego, USA, 2013.
28. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 923.
29. F. Bentiss, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 487.
30. I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.*, 124 (2010) 1155.
31. K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, *Corros. Sci.*, 79 (2014) 5.
32. T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 71 (2017) 388.
33. F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.*, 61 (2012) 1.
34. K.S. Jacob, G. Parameswaran, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 224.
35. H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.*, 88 (2014) 234.
36. L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M.A. Domínguez-Aguilar, E.A. Flores, P. Arellanes-Lozada, F. Jiménez-Cruz, *Corros. Sci.*, 61 (2012) 171.
37. M.A. Hegazy, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2610.
38. H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R. A. Rikkouh, S. Chafaa, *J. Electroanal. Chem.*, 801 (2017) 425.
39. A.S. Patel, V.A. Panchal, G.V. Mudaliar, N.K. Shah, *J. Saudi Chem. Soc.*, 17 (2013) 53.
40. R. Yildiz, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 544.
41. S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement*, 99 (2017) 53.
42. H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Measurement*, 94 (2016) 837.
43. T.P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1937.
44. K. Ramya, R. Mohan, K.K. Anupama, A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.*, 149–150 (2015) 632.

45. S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *Appl. Surf. Sci.*, 316 (2014) 582.
46. D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.*, 94 (2015) 21.
47. M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M. Abo Elnga, *J. Mol. Struct. Theochem*, 959 (2010) 66.
48. M. Lashkari, M.R. Arshadi, *Chem. Phys.*, 299 (2004) 131.
49. D. Daoud¹, T. Douadi, H. Hamani, D. Ghobrini¹, K. Aiboud, 3rd International Conference on Control, Engineering & Information Technology, CEIT 2015, DOI :10.1109/CEIT.2015.7233032.
50. T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 35.
51. A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 572.
52. M. Yadav, S. Kumar, D. Behera, I. Bahadur, D. Ramjugernath, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 5235.
53. V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*, 53 (1997) 617.
54. L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. Theochem*, 716 (2005) 61.
55. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.*, 79 (2014) 50.
56. H. Ju, Z.P. Kai, Y. Li, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 865.
57. G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554.
58. A.O. Yüce, B.D. Mert, G. Kardaş, B. Yazıcı, *Corros. Sci.*, 83 (2014) 310.
59. S. Kaya, L. Guo, C. Kaya, B. Tüzün, I.B. Obot, R. Tourir , N. Islam, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 65 (2016) 522.
60. X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, *Corros. Sci.*, 87 (2014) 27.
61. S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün, I. Uğurlu, L.H. Madkour, M. Saraçoğlu, *J. Mol. Liq.*, 219 (2016) 497.
62. M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M. Abo Elnga, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 959 (2010) 66.
63. N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 70 (2017) 331.

© 2018 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ملخص

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لانجاز و دراسة مخالب نوع قاعدة شيف و معقداتها. نظرا للفائدة الكبيرة التي تتمتع بها قواعد شيف ومعقداتها في شتى الميادين الطبية والصناعات الصيدلانية الخ هذه المرحلة خصصت لتحضير ودراسة كهروكيميائية لبعض قواعد شيف الجديدة المشتقة من (ثنائي ايمينو) ثنائي فينيل ايثر، ميثان، اوسلفيد، وقمنا بتطبيقات لهذه المخالب كمثبطات للتآكل في وسط حمضي . والتي بينت أنها تملك خواص تثبيطية المرحلة الثانية و جهت لتخليق المخالب المطلوبة المشتقة من مركب البنزيدين ويلي ذلك تخليق معقدات النحاس و الكوبالت .

كلمات مفتاحية: قاعدة شيف، معقدات، الطرق الطيفية، فولتا امبيرومترية، مثبط التآكل، الطرق الكمية.

Résumé

Ce travail a pour objet la synthèse, la caractérisation et l'application de quelques composés bases de Schiff. La première partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique 1M de trois nouveaux composés synthétisés, caractérisés et identifiés en utilisant la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la gravimétrie d'une part et de leur étude quantique d'autre part qui montre l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. La seconde partie consiste à la synthèse chimique et la caractérisation par les méthodes spectroscopiques à savoir l'IR, UV-visible, RMN et par méthode électrochimique (voltampérométrie cyclique) en milieu organique de trois ligands bases de Schiff dérivés de la benzidine et leurs complexes de Cu(II) et de Co(II) vu leur grand intérêt dans divers domaines.

Mots clés

Base de Schiff, complexes, voltampérométrie cyclique, spectroscopie, inhibiteur, DFT.

Summary

This work deals with the synthesis, the characterization and the application of some Schiff bases. The first part is devoted to the study of the inhibitory effect on corrosion of 1M hydrochloric acid for XC48 steel of three new compounds synthesized and characterized and identified using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and weight loss methods on the one hand and their quantum study on the other hand which shows the existence of a correlation between the molecular structures of the studied inhibitors and their inhibitory power. The second part consists of the chemical synthesis and the characterization by spectroscopic methods namely IR, UV-visible, NMR and by electrochemical method (cyclic voltammetry) in organic medium of three Schiff bases derived from benzidine and their Cu (II) and Co (II) complexes because of their great interest in various fields.

Keywords : Schiff base, Complex, cyclic voltampérométrie, spectroscopy, inhibitor, DFT.