

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

## **THÈSE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière: Génie des Procédés**

**Option: Electrochimie des Matériaux**

**Par**

**Ameera ABD ALMAJEED MADI ABDALLAH**

## **THÈME**

**Synthèse, Caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff en vue d'application dans la protection contre la corrosion et en biologie**

**Soutenue le ...../...../..... devant le Jury:**

|                         |                   |                                   |                               |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <b>ABDI Djamila</b>     | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b> | <b>Présidente</b>             |
| <b>HAFFAR Djahida</b>   | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b> | <b>Directrice de thèse</b>    |
| <b>BENGHANEM Fatiha</b> | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b> | <b>Co-Directrice de thèse</b> |
| <b>DAHAMNA Saliha</b>   | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b> | <b>Examinatrice</b>           |
| <b>TELLI Laid</b>       | <b>Professeur</b> | <b>Univ. M. Boudiaf-M'sila</b>    | <b>Examineur</b>              |

## **A MA FAMILLE**

*Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude et tout mon amour à **mes très chers parents**, qui ont toujours été à côté de moi, qui m'ont accordé leur confiance et qui m'ont donné beaucoup d'amour et d'attention.*

*J'exprime mes vifs remerciements à ma chère sœur **Nahid** et mes frères **Achraf, Mohammed**, et particulièrement **Youcef** pour leur soutien.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon oncle **Ibrahim** pour sa gentillesse et son aide.*

## **REMERCIEMENTS**

*Tout d'abord je remercie ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la volonté pour réaliser ce travail qui a été réalisé au sein des laboratoires d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie et celui de phytothérapie appliquée aux maladies chroniques Faculté des Sciences Naturelles et du Vivant de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements aux Professeurs **Djahida HAFFAR** et **Fatiha BENGHANEM** pour leurs encadrements. Qu'elles soient vivement remerciées pour m'avoir guidée tout au long de ce travail, pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée pour la réalisation de ces recherches et surtout pour leur disponibilité tout au long de ma présence au laboratoire.*

*Je remercie M<sup>me</sup> **Djamila ABDI**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie M<sup>me</sup> **Saliha DAHAMNA**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 et M<sup>r</sup> **Laid TELLI**, Professeur à l'Université de M'Sila, d'avoir accepté de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à M<sup>me</sup> **Linda TOUKAL**, M<sup>me</sup> **Samira GHEDJATI** et M<sup>r</sup> **Riadh BOURZAMI** pour leurs conseils, leur disponibilité et leur gentillesse.*

*Je tiens à remercier également M<sup>me</sup> **Saida KERAGHEL** Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, M<sup>r</sup> **Menad HERAIZ** Professeur à l'Université de M'Sila, et M<sup>r</sup> **Youcef BELLAL** du centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) pour la réalisation des analyses par MEB.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui ont collaboré, de près et de loin, à la réalisation de ce travail.*

## **TABLE DES MATIERES**

**Liste des symboles et abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des schémas**

**Sommaire**

### **Liste des symboles et abréviations**

$I_p$ : Intensité du courant de pic (A)

$n$ : Nombre d'électrons transférés

$A$ : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$C$ : Concentration ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$v$ : Vitesse de balayage (V/s)

$D$ : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\alpha$ : Coefficient de transfert

$k_s$ : Constante de vitesse

$s$ : Surface ( $\text{cm}^2$ )

$t$ : Temps d'immersion dans la solution (heure)

$W_0$ : Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur

$W_i$ : Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur

$IE_w$ : Efficacité inhibitrice des composés calculée en utilisant la gravimétrie

$IE_p$ : Efficacité inhibitrice des composés calculée en utilisant les courbes de polarisation

$IE_z$ : Efficacité inhibitrice des composés calculée en utilisant la spectroscopie d'impédance

$\theta_w$ : Taux de recouvrement des composés calculé en utilisant la gravimétrie

$\theta_p$ : Taux de recouvrement des composés calculé en utilisant les courbes de polarisation

$\theta_z$ : Taux de recouvrement des composés calculé en utilisant la spectroscopie d'impédance

$i_{\text{corr}}$ : Densité de courant de corrosion

$E_{\text{corr}}$ : Potentiel de corrosion

$\beta_c$ : Pente de Tafel cathodique

$\beta_a$ : Pente de Tafel anodique

$R_s$ : Résistance de la solution

$R_{\text{tc}}$ : Résistance de transfert de charge

$C_{\text{dl}}$ : Capacité de la double couche

$E_a$ : Energie d'activation

$\Delta H^{\circ}_a$ : Enthalpie d'activation

$\Delta S^{\circ}_a$ : Entropie d'activation

$K_{\text{ads}}$ : Constante d'adsorption

$R$ : Constante des gaz parfaits

$T$ : Température

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ : Energie libre standard d'adsorption

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ : Enthalpie standard d'adsorption

$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ : Entropie standard d'adsorption

$E_{\text{HOMO}}$ : Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée

$E_{\text{LUMO}}$ : Energie de la première orbitale moléculaire inoccupée

$\Delta E$ : Energie de gap

$\mu$ : Moment dipolaire

$I$ : Energie d'ionisation

$A$ : Affinité électronique

$\eta$ : Dureté absolue

$\Delta N$ : Fraction d'électrons transférés

$i^c_p, i^a_p$ : Densité de courants des pics cathodique et anodique

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

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

$A_0$ : Absorbance de contrôle

$A_c$ : Absorbance de l'échantillon de contrôle

$A_s$ : Absorbance des échantillons testés

AA(%): Activité antioxydante  
 IC<sub>50</sub>: Concentration d'inhibition  
 EC<sub>50</sub>: Concentration effective  
 SDM: La simulation de la dynamique moléculaire  
 DFT: La théorie fonctionnelle de la densité

### Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II.1:</b> Allure générale du voltampérogramme cyclique sur électrode solide  | 37 |
| <b>Figure II.2:</b> Représentation schématique d'une courbe courant-potentiel (droite de Tafel)  | 40 |
| <b>Figure II.3:</b> Schéma représentant le diagramme d'impédance d'un circuit électrique d'une capacité en parallèle avec une résistance   | 40 |
| <b>Figure II.4:</b> Diagramme de Bode  | 41 |
| <b>Figure III.1:</b> Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du ligand L (a); distorsion de la structure moléculaire (b)   | 56 |
| <b>Figure III.2:</b> Réseau 3D, vue gauche (COA) et vue droite (COB)   | 57 |
| <b>Figure III.3:</b> Maille du ligand L  | 58 |
| <b>Figure III.4:</b> Spectres UV-visible des ligands L et L'   | 59 |
| <b>Figure III.5:</b> Spectres IR des ligands L et L'   | 60 |
| <b>Figure III.6:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C du ligand L   | 61 |
| <b>Figure III.7:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C du ligand L'  | 61 |
| <b>Figure IV.1:</b> Domaine d'électroactivité du DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M après 20 mn de barbotage d'azote entre +1600 et -2000 mV/ECS à 50 mV/s   | 65 |
| <b>Figure IV.2:</b> Voltammogrammes cycliques des ligands L, L' et du ferrocène dans DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s   | 66 |
| <b>Figure IV.3:</b> Voltampérogrammes cycliques des ligands L et L' (2.10 <sup>-3</sup> M) dans le DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M en fonction de la vitesse de balayage  | 67 |
| <b>Figure IV.4:</b> Variation de la densité du courant anodique (A) et cathodique (B) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L dans le DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M                         | 68 |
| <b>Figure IV.5:</b> Variation de la densité du courant anodique (A) et cathodique (B) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L' (2.10 <sup>-3</sup> M) dans le DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M | 68 |
| <b>Figure IV.6:</b> Variation du potentiel de pic d'oxydation (A) et de réduction (B) en fonction de logv du ligand L (2.10 <sup>-3</sup> M) dans le DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1M   | 68 |
| <b>Figure IV.7:</b> Variation du potentiel de pic d'oxydation (A) et de réduction (B) en fonction de logv du ligand L' (2.10 <sup>-3</sup> M) dans le DMF/LiClO <sub>4</sub> 0.1 M                                       | 69 |
| <b>Figure IV.8:</b> Orbitales moléculaires frontières (OMF) des ligands L et L'  | 71 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure IV.9:</b> Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés (Amine, L et L') à T = 25 °C                  | 73 |
| <b>Figure IV.10:</b> Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine, L, et L'                      | 76 |
| <b>Figure IV.11:</b> Circuit équivalent utilisé pour analyser les spectres d'impédance  | 78 |
| <b>Figure IV.12:</b> Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine L et L' à T = 25 °C                                     | 79 |
| <b>Figure IV.13:</b> Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des ligands L et L' en milieu HCl 1 M                                  | 81 |
| <b>Figure IV.14:</b> Spectres d'absorption UV-Vis de la solution de HCl avant et après immersion de l'acier   | 82 |
| <b>Figure IV.15:</b> Spectres d'absorption UV-Vis obtenus à partir d'une solution de HCl 1 M contenant $5 \cdot 10^{-5}$ M de L et L' avant et après immersion de l'acier                                 | 82 |
| <b>Figure IV.16:</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes  | 83 |
| <b>Figure IV.17:</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes  | 84 |
| <b>Figure IV.18:</b> Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes   | 84 |
| <b>Figure IV.19:</b> Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes  | 84 |
| <b>Figure IV.20:</b> Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence des ligands L et L' à différentes températures  | 86 |
| <b>Figure IV.21:</b> Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M des ligands L et L' à différentes températures | 88 |
| <b>Figure IV.22:</b> Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures  | 90 |
| <b>Figure IV.23:</b> Tracés de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures                      | 91 |
| <b>Figure IV.24:</b> Variation de $\Delta G_{ads}$ en fonction de la température  | 92 |
| <b>Figure IV.25:</b> Micrographies (MEB) de la surface de l'acier au carbone X48 (a), et après 2 mois d'immersion dans HCl seul (b) et avec différentes concentrations de L                               | 95 |
| <b>Figure IV.26:</b> Micrographies (MEB) de la surface de l'acier au carbone X48 (a), et après 2 mois d'immersion dans HCl seul (b) et avec différentes concentrations de L'                              | 96 |
| <b>Figure IV.27:</b> Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale de frontière (HOMO et LUMO) de l'amine donnée par B3LYP / 6-31G (d p)   | 98 |
| <b>Figure IV.28:</b> Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L donnée par B3LYP / 6-31G (d p)   | 98 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure IV.29:</b> Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L' donnée par B3LYP / 6-31G (d p)   | 99  |
| <b>Figure IV.30:</b> Cartographie MEP des molécules étudiées   | 105 |
| <b>Figure IV.31:</b> Configurations d'équilibre d'adsorption des molécules étudiées ( amine, L et L') sur la surface Fe (110) (A) vue de profil (B) vue de dessus en absence et en présence d'H <sub>2</sub> O | 106 |
| <b>Figure V.1:</b> Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et du Standard BHT   | 114 |
| <b>Figure V.2:</b> Concentration inhibitrice IC <sub>50</sub> des ligands L, L' et de BHT  | 115 |
| <b>Figure V.3:</b> Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et du standard BHT   | 118 |
| <b>Figure V.4:</b> Concentration inhibitrice IC <sub>50</sub> des ligands L, L' et du BHT  | 119 |
| <b>Figure V.5:</b> Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et l'acide ascorbique  | 120 |
| <b>Figure V.6:</b> Concentration inhibitrice IC <sub>50</sub> des ligands L, L' et l'acide ascorbique  | 120 |
| <b>Figure V.7:</b> Variation de l'absorbance des ligands L, L' et le BHT à différentes Concentrations  | 121 |
| <b>Figure V.8:</b> Concentration effective EC <sub>50</sub> des ligands L, L' et BHT   | 122 |
| <b>Figure V.9:</b> Activité antioxydante de L, L', BHT H <sub>2</sub> O et EtOH  | 122 |
| <b>Figure V.10:</b> Activité antioxydante (AA%) déterminée après 24 h, pour L, L', BHT, H <sub>2</sub> O et EtOH   | 123 |
| <b>Figure V.11:</b> Voltammogrammes cycliques dans le DMF-LiClO <sub>4</sub> 0.1 M, en présence et en absence d'oxygène  | 124 |
| <b>Figure V.12:</b> Voltammogrammes cycliques du DMF-LiClO <sub>4</sub> 0.1 M avec le radical O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> en présence et en absence des échantillons testés                                   | 125 |
| <b>Figure V.13:</b> Evolution des voltamogrammes cycliques de O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> en présence différentes concentrations de L, L' et BHT en milieu (DMF-LiClO <sub>4</sub> 0.1M)                      | 126 |
| <b>Figure V.14:</b> Tracés de log (1/C <sub>test</sub> ) en fonction de log (i <sub>pa</sub> /(i <sup>o</sup> <sub>pa</sub> -i <sub>pa</sub> )) pour L, L' et BHT  | 128 |

### Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1:</b> Différents types de bases de Schiff   | 17 |
| <b>Tableau II.1:</b> Composition chimique de l'acier au carbone X48   | 49 |
| <b>Tableau III.1:</b> Données cristallographiques de raffinement et de collecte de L  | 55 |
| <b>Tableau III.2:</b> Valeurs expérimentales et théoriques des longueurs et angles des liaisons sélectionnées ((Å), (°)) de L   | 56 |
| <b>Tableau III.3:</b> Géométrie de liaison d'hydrogène (Å, °)   | 57 |
| <b>Tableau III.4:</b> Principales valeurs expérimentales et théoriques des bandes d'absorption de l'IR des deux ligands L et L'   | 60 |
| <b>Tableau III.5:</b> Valeurs expérimentales et théoriques du RMN du <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C des ligands L et L' dans le DMSO <sub>d6</sub>                                     | 62 |
| <b>Tableau IV.1:</b> Paramètres électrochimiques des ligands L et L' à différentes vitesses de balayage   | 67 |
| <b>Tableau IV.2:</b> Valeurs des énergies des niveaux HOMO, LUMO et l'écart d'énergie ΔE <sub>GAP</sub> des ligands L et L'   | 70 |
| <b>Tableau IV.3:</b> Valeurs des énergies E <sub>HOMO</sub> , E <sub>LUMO</sub> , E <sub>HOMO-1</sub> , E <sub>LUMO+1</sub> et l'écart d'énergie (ΔE <sub>GAP</sub> ) des ligands L et L' | 72 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau IV.4:</b> Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M. en absence et présence de différentes concentrations de l'amine, L et L'  | 74  |
| <b>Tableau IV.5:</b> Paramètres électrochimiques de l'impédancemétrie relatives à la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine L et L'                                     | 77  |
| <b>Tableau IV.6:</b> Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L et L' obtenues par gravimétrie après 24 heures d'immersion | 80  |
| <b>Tableau IV.7:</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ligands L et L' sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour différentes méthodes étudiées   | 85  |
| <b>Tableau IV.8:</b> Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M des ligands L et L' à différentes températures                  | 87  |
| <b>Tableau IV.9:</b> Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M des ligands L et L' à différentes températures                  | 89  |
| <b>Tableau IV.10:</b> Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la surface de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M  | 91  |
| <b>Tableau IV.11:</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes températures  | 93  |
| <b>Tableau IV.12:</b> Paramètres chimiques quantiques calculés pour l'amine, L et L' étudiés dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p)  | 100 |
| <b>Tableau IV.13:</b> Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour l'amine  | 103 |
| <b>Tableau IV.14:</b> Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour L  | 103 |
| <b>Tableau IV.15:</b> Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour L'   | 104 |
| <b>Tableau IV.16:</b> Valeurs des énergies calculées entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface du Fe (110) en absence et en présence d'eau   | 107 |
| <b>Tableau IV.17:</b> Distance entre les hétéroatomes des trois molécules inhibitrices et les atomes de fer sur le plan (1 1 0)  | 108 |
| <b>Tableau V.1:</b> Evolution du pourcentage d'inhibition du radical DPPH (%) pour les composés L, L' et BHT   | 116 |
| <b>Tableau V.2:</b> Evolution du pourcentage d'inhibition du radical ABTS (%) pour les composés L, L' et BHT   | 118 |
| <b>Tableau V.3:</b> Evolution du pourcentage d'inhibition du radical hydroxyle (%) pour les composés L, L' et acide ascorbique   | 120 |
| <b>Tableau V.4:</b> Evolution d'absorbance des composés L, L' et BHT en fonction de la concentration   | 121 |
| <b>Tableau V.5:</b> Valeurs de la concentration, de la densité de courant et $APRO_2^{\bullet}(\%)$ des composés L, L' et BHT  | 127 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau V.6:</b> Paramètres thermodynamiques des composés L, L', et pour le BHT | 128 |
|--|-----|

### Liste des schémas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Schéma I.1:</b> Réaction de formation d'une base de Schiff  | 16  |
| <b>Schéma I.2:</b> Structures des bases de Schiff MMDQ et NNDQ [29]  | 18  |
| <b>Schéma I.3:</b> Structures des bases de Schiff SB1 et SB2 [30]  | 19  |
| <b>Schéma I.4:</b> Structures des bases de Schiff [31]   | 20  |
| <b>Schéma I.5:</b> Structures des bases de Schiff HMAMB, HNCAMB, TMCAMB et TMCATP [33]                       | 21  |
| <b>Schéma I.6:</b> Structures moléculaires de SB-1 et SB-2 [34]  | 22  |
| <b>Schéma I.7:</b> Structures des bases de Schiff AIMCH et MIMCH [35]  | 22  |
| <b>Schéma I.8:</b> Structures moléculaires des bases de Schiff BNSB01, BNSB02 et BNSB03 [36]                 | 23  |
| <b>Schéma I.9:</b> Structures chimiques du DIPB et du IPB [37]   | 24  |
| <b>Schéma I.10:</b> Structures des bases de Schiff bis azo [46, 47]  | 26  |
| <b>Schéma I.11:</b> Structures des complexes de Zn (II) [46, 47]   | 27  |
| <b>Schéma I.12:</b> Structures des composés monosubstitués [48]  | 27  |
| <b>Schéma I.13:</b> Structures des composés disubstitués [48]  | 28  |
| <b>Schéma I.14:</b> Structures des composés 3a et 3b [49]  | 28  |
| <b>Schéma I.15:</b> Structures moléculaires des ligands H3L1 et H3L2 [50]                                    | 29  |
| <b>Schéma I.16:</b> Structures des bases de Schiff [51]  | 30  |
| <b>Schéma II.1:</b> Montage électrochimique  | 43  |
| <b>Schéma III.1:</b> Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L   | 53  |
| <b>Schéma III.2:</b> Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L'  | 53  |
| <b>Schéma III.3:</b> Mécanisme réactionnel de synthèse de base de Schiff                                     | 54  |
| <b>Schéma V.1:</b> Reaction du 1,1-diphényl -2- picrylhydrazyl avec l'antioxydant AH                         | 115 |
| <b>Schéma V.2:</b> Reaction du 2, 2'-azino-bis (3-éthyl benzthiazoline-6-sulfonicacid) avec l'antioxydant AH | 117 |

**Sommaire**

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b>                                | 1  |
| <b>Références</b>   | 4  |
| <b>CHAPITRE I</b>   |    |
| <b>I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>           | 5  |
| <b>I.1. Généralités</b>                                     | 5  |
| I.1.1. Généralités sur la corrosion et la protection        | 5  |
| I.1.1.1. Types de corrosion                                 | 5  |
| I.1.1.1.a. Corrosion chimique (sèche)                       | 5  |
| I.1.1.1.b. Corrosion électrochimique                        | 6  |
| I.1.1.1.c. Corrosion biochimique                            | 6  |
| I.1.1.2. Différentes formes de corrosion                    | 6  |
| I.1.1.2.a. Corrosion uniforme                               | 6  |
| I.1.1.2.b. Corrosion localisée                              | 6  |
| I.1.1.3. Facteurs de la corrosion                           | 8  |
| I.1.1.4. Mécanismes de la corrosion électrochimique         | 8  |
| I.1.1.5. Protection des métaux contre la corrosion          | 9  |
| I.1.1.5.a. Protection par potentiel imposé                  | 9  |
| I.1.1.5.b. Protection cathodique                            | 9  |
| I.1.1.5.c. Protection anodique                              | 9  |
| I.1.1.5.d. Utilisation des inhibiteurs                      | 9  |
| I.1.1.5.d.1. Classes des inhibiteurs                        | 10 |
| I.1.1.6. Isothermes d'adsorption                            | 12 |
| I.1.1.6.a. Isotherme de Langmuir                            | 13 |
| I.1.1.6.b. Isotherme de Temkin                              | 14 |
| I.1.1.6.c. Isotherme de Frumkin                             | 14 |
| I.1.1.6.d. Isotherme de Frenudlich                          | 14 |
| <b>I.1.2. Généralités sur l'activité antioxydante</b>       | 15 |
| I.1.2.1. Radicaux libres et antioxydants                    | 15 |
| I.1.2.1.a. Radicaux libres                                  | 15 |
| I.1.2.1.b. Antioxydants                                     | 15 |
| I.1.2.1.c. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante | 15 |

|  |    |
|--|----|
| <b>I.1.3. Généralités sur les amines et les bases de Schiff</b>  | 16 |
| I.1.3.1. Généralités sur les amines  | 16 |
| I.1.3.2. Généralités sur les bases de Schiff   | 16 |
| <b>I.2. Rappels bibliographiques</b>   | 17 |
| I.2.1. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide | 17 |
| I.2.2. Rappels bibliographiques sur l'étude électrochimique des bases de Schiff                                  | 24 |
| I.2.3. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme antioxydants                             | 24 |
| <b>Références</b>  | 31 |

## CHAPITRE II

|   |    |
|---|----|
| <b>II. METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES</b>               | 35 |
| <b>II.1. Techniques et méthodes d'étude</b>                         | 35 |
| II.1.1. Techniques physicochimiques d'analyses utilisées            | 35 |
| II.1.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)                    | 35 |
| II.1.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)                | 35 |
| II.1.1.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis) | 35 |
| II.1.1.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)     | 36 |
| II.1.1.5. Point de fusion   | 36 |
| II.1.1.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)                 | 36 |
| II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)                              | 37 |
| II.1.3. Méthodes électrochimiques utilisées                         | 37 |
| II.1.3.1. Voltampérométrie cyclique                                 | 37 |
| II.1.3.1.a. Cinétique de transfert de charge                        | 38 |
| II.1.3.1.b. Critères d'analyse des différents systèmes              | 39 |
| II.1.3.2. Polarisation potentiodynamique                            | 39 |
| II.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique                 | 40 |
| II.1.4. Mesures de perte de masse (gravimétrie)                     | 41 |
| II.1.5. Etudes théoriques   | 41 |
| II.1.5.1. Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)                 | 41 |
| II.1.5.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)              | 42 |
| <b>II.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires</b>       | 42 |
| II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)                      | 42 |

|   |           |
|---|-----------|
| II.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)  | 42        |
| II.2.3. Spectroscopie UV-visible  | 42        |
| II.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)  | 42        |
| II.2.5. Point de fusion   | 42        |
| II.2.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)   | 43        |
| II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX)  | 43        |
| II.2.8. Mesure électrochimique  | 43        |
| II.2.8.1. Voltampérométrie cyclique   | 44        |
| II.2.8.2. Courbes de polarisation   | 45        |
| II.2.8.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)   | 45        |
| II.2.9. Mesures de perte de masse (gravimétrie)   | 45        |
| II.2.10. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante   | 46        |
| II.2.10.1. Test du radical 1,1-diphényl-2-picryl hydrazyl (DPPH)                                  | 46        |
| II.2.10.2. Test du radical l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline 6<br>sulphonique) (ABTS) | 46        |
| II.2.10.3. Test du radical hydroxyle  | 47        |
| II.2.10.4. Test du pouvoir réducteur  | 47        |
| II.2.10.5. Test de blanchissement du $\beta$ - carotène   | 47        |
| II.2.11. Conditions opératoires   | 48        |
| II.2.11.1. Réactifs, solvants et matériau utilisés  | 48        |
| II.2.11.1.a. Réactifs et solvants utilisés  | 48        |
| II.2.11.1.b. Matériau utilisé   | 49        |
| <b>Références</b>   | <b>50</b> |

## CHAPITRE III

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III. SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE DEUX.<br/>LIGANDS BASES DE SCHIFF</b>  | <b>52</b> |
| <b>III.1. Synthèse de deux nouveaux ligands bases de Schiff</b>  | <b>52</b> |
| III.1.1. Synthèse du ligand base de Schiff le 2,2'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1,3-<br>phénylène) bis (azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(4-méthoxyphénol)<br>(L)   | 52        |
| III.1.2. Synthèse du ligand base de Schiff le 6,6'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1,3-<br>phénylène) bis (azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(4-<br>méthoxyphénol) (L') | 53        |
| <b>III.2. Caractérisation des deux bases de Schiff L et L'</b>   | <b>54</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| III.2.1. Caractérisation structurale du ligand L par DRX  | 54        |
| III.2.1.1. Unité asymétrique  | 55        |
| III.2.1.2. Liaisons hydrogène et réseau 3D  | 56        |
| III.2.1.3. Maille élémentaire   | 58        |
| III.2.2. Caractérisation physico-chimiques des deux bases de Schiff L et L'                           | 58        |
| III.2.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible   | 58        |
| III.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge  | 59        |
| III.2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) et du carbone (RMN 13C) | 60        |
| <b>Références</b>   | <b>63</b> |

## CHAPITRE IV

|   |           |
|---|-----------|
| <b>IV. RESULTATS DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE, CHIMIQUE ET THEORIQUE DES LIGANDS BASES DE SCHIFF SYNTHETISES L ET L'</b>                              | <b>65</b> |
| <b>IV.1 Etude électrochimique par voltam pérométrie cyclique des ligands synthétisés L et L'</b>  | <b>65</b> |
| IV.1.1. Etude du comportement électrochimique des ligands L et L'   | 65        |
| IV.1.1.a. Etude cinétique des processus d'oxydoréduction des ligands L et L'  | 66        |
| IV.1.1.b. Etude de l'énergie des niveaux HOMO et LUMO des ligands L et L'   | 69        |
| IV.1.1.c. Etude théorique par la méthode des orbitales moléculaires frontières (OMF)  | 70        |
| <b>IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 par les deux bases de Schiff L et L' en milieu HCl</b>                     | <b>72</b> |
| IV.2.1. Effet de la concentration de l'amine et des ligands L et L' sur le comportement électrochimique de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M | 72        |
| IV.2.1.1. Courbes de polarisation   | 72        |
| IV.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique   | 75        |
| IV.2.2. Effet de la concentration des ligands L et L' sur le comportement chimique de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M                      | 79        |
| IV.2.2.1. Mesures de la perte de masse (gravimétrie)  | 79        |
| IV.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis  | 81        |
| IV.2.3. Isothermes d'adsorption   | 82        |
| IV.2.4. Effet de la température en milieu HCl 1 M des ligands L et L'   | 86        |
| IV.2.4.1. Courbes de polarisation   | 86        |

|  |            |
|--|------------|
| IV.2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique  | 88         |
| IV.2.4.3. Détermination des énergies d'activation  | 89         |
| IV.2.4.4. Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption  | 92         |
| <b>IV.3. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB)</b>   | <b>94</b>  |
| IV.3.1. Observation de la surface de l'acier au carbone X48 par MEB  | 94         |
| <b>IV.4. Etude théorique par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM)</b> | <b>97</b>  |
| IV.4.1. Etude théorique par DFT  | 97         |
| IV.4.1.1. Calculs du niveau d'énergie orbitale moléculaire   | 97         |
| IV.4.1.2. Charges de Mulliken et analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)  | 102        |
| IV.4.1.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)  | 104        |
| IV.4.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)   | 105        |
| <b>Références</b>  | <b>109</b> |
| <b>CHAPITRE V</b>  |            |
| <b>V. EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES LIGANDS L ET L'</b>  | <b>115</b> |
| <b>V.1. Evaluation des activités antioxydants</b>  | <b>115</b> |
| V.1.1. Test du radical DPPH  | 115        |
| V.1.2. Test du radical ABTS  | 117        |
| V.1.3. Test du radical hydroxyle   | 119        |
| V.1.5. Test du pouvoir réducteur   | 121        |
| V.1.5. Test de blanchissement du $\beta$ -carotène   | 122        |
| <b>V.2. Etude électrochimique</b>  | <b>124</b> |
| V.2.1. Comportement électrochimique du radical superoxyde en présence des échantillons testés L, L' et BHT                           | 124        |
| V.2.1.1. Effet de la variation de la concentration   | 125        |
| <b>Références</b>  | <b>129</b> |
| <b>Conclusion générale</b>   | <b>130</b> |

# **INTRODUCTION GENERAL**

## **Introduction générale**

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

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

Les solutions acides sont largement utilisées dans de nombreux procédés industriels dont on cite le nettoyage à l'acide et l'élimination de dépôts (tartre, rouille, dépôts bactériens....etc). L'agressivité de ces solutions acides mène à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acides. En raison de la structure, la seule paire d'électrons sur l'atome d'azote et la liaison  $\pi$ , les inhibiteurs bases de Schiff peuvent facilement s'adsorber sur les surfaces métalliques pour former des liaisons covalentes avec les métaux [1].

Les bases de Schiff forment une classe importante des composés organiques les plus largement utilisés et ont une grande variété d'applications dans de nombreux domaines, y compris la chimie analytique, inorganique et en biologie [2].

Les bases de Schiff ont gagné une importance dans les domaines de la médecine et des produits pharmaceutiques en raison d'un large éventail d'activités biologiques. Ces dernières années, il y a une escalade de la recherche dans les domaines liés à la prévention des maladies, en particulier le rôle des radicaux libres et des antioxydants. Les radicaux libres sont naturellement produits dans le corps et jouent un rôle important dans de nombreux processus cellulaires normaux. Mais à des concentrations élevées les radicaux libres jouent un rôle important dans les dommages causés par divers macromolécules comme l'ADN cellulaire, les protéines, les cellules membranaires, etc conduisant ainsi au développement d'autres problèmes de santé. C'est pour cette raison que la présence des bases de Schiff peut bloquer l'activité des radicaux libres et empêche ainsi les dommages des cellules. Les antioxydants peuvent inhiber le mécanisme oxydatif qui conduit aux maladies [3].

Dans cet objectif, et dans le but de contribuer dans les différentes recherches relatives d'une part à la corrosion des aciers et à leurs inhibition dans les différentes solutions rencontrées dans le secteur industriel et d'autre part à l'inhibition des rôles des radicaux libres, nous avons effectué ce travail de recherche.

Pour cela, nous avons synthétisé et caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques usuelles d'analyse les bases de Schiff le 2,2'-(1E,1'E)-(4-méthyl-1,3-phénylène) bis (azanylylidène) ) bis (méthanylylidène) ) bis (4-méthoxyphénol) (L) et le 6,6'-(1E,1'E)-(4-méthyl-1,3-phénylène) bis (azanylylidène) ) bis (méthanylylidène) ) bis (4-méthoxyphénol) (L'). L'étude de la performance d'inhibition des composés L et L' ainsi que de l'amine correspondante 2,4-diaminotoluène contre la corrosion de l'acier au carbone X48 est réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M par gravimétrie, par polarisation potentiodynamique, par spectroscopie d'impédance électrochimique et par calcul quantique théorique de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que par la méthode de simulation de la dynamique moléculaire (SDM). Des analyses de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour confirmer l'action inhibitrice de L et L'.

Les propriétés antioxydantes des ligands L et L' sont réalisées par les différents tests suivants: DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl), ABTS (2,2'-azino-bis(3-éthyl benzthiazoline - 6- sulfonicacid ) ), le radical hydroxyle OH, le pouvoir réducteur et le test du blanchissement de  $\beta$ -carotène ainsi que le test de piégeage de radical superoxyde par méthode électrochimique (voltampérométrie cyclique).

Cette thèse est présentée en cinq chapitres:

- Le premier présente un rappel général sur la corrosion, ainsi que sur les modes de prévention particulièrement par les inhibiteurs. Il comporte aussi des notions sur les radicaux libres et les antioxydants ainsi que sur les modes de leur inhibition. Une étude bibliographique détaillée d'une part sur l'utilisation des bases Schiff comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide et d'autre part sur leurs utilisations comme antioxydants est décrite également dans ce chapitre.
- Le deuxième chapitre traite les principes théoriques des techniques utilisées, les procédés dispositifs expérimentaux qui ont servi pour la réalisation de ce travail.
- Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des ligands étudiés par les méthodes spectroscopiques d'analyse (IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  RMN) et DRX.

- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus de l'étude des propriétés électrochimiques des ligands L et L' et l'étude de l'action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu agressif HCl 1 M. Certains de ces résultats ont été complétés par l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, il comporte les résultats de l'étude théorique par DFT et SMD.
- Le cinquième chapitre présente les propriétés antioxydantes des ligands dans les différents tests utilisés: DPPH (1, 1-diphényl-2-picryl hydrazyl), ABTS (2, 2'-azino-bis (3-éthyl benzthiazoline-6-sulfonicacid)), le radical hydroxyle OH, le pouvoir réducteur et le test du blanchissement de  $\beta$ -carotène ainsi que le test de piégeage de radical superoxyde par méthode électrochimique (voltampérométrie cyclique).

Enfin une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats trouvés couronne le manuscrit.

## **Références**

[1]: Y. Meng, W. Ning, B. Xu, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, L. Li, X. Liu, J. Zheng, Y. Zhang; RSC Advances. 7(68) (2017) 43014-43029.

<http://doi.org/10.1039/c7ra08170g>

[2]: A. Kajal, S. Bala, S. Kamboj, N. Sharma, V. Saini; J. Catal. 1 (2013) 1-14.

<http://doi.org/10.1155/2013/893512>

[3]: G. Bora, D. Gogoi, S. Saikia, A. Pareek, J.G. Handique; J. Chem. Sci. (2019) 131-168.

<https://doi.org/10.1007/s12039-019-1645-2>

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

Ce chapitre est consacré aux rappels théoriques sur la corrosion et les moyens de protection. Nous rappelons également des notions sur les bases de Schiff et leur pouvoir oxydant. Nous présenterons par la suite une synthèse de quelques travaux réalisés d'une part sur l'inhibition des bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion des aciers en milieu acide et d'autre part sur leurs pouvoirs antioxydant.

### **I.1. Généralités**

#### **I.1.1. Généralités sur la corrosion et la protection**

La corrosion est définie d'une manière générale comme étant une réaction ou interaction physico-chimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne sa dégradation et le changement de ses propriétés aux conditions d'emploi et au temps d'exposition [1].

La corrosion est caractérisée comme une réaction naturelle spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement.

La corrosion des structures métalliques est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxydes par une attaque plus au moins rapide du milieu corrosif [2].

Pour la protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

##### **I.1.1.1. Types de corrosion**

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion.

###### **I.1.1.1.a. Corrosion chimique (sèche)**

Elle correspond à une réaction hétérogène du matériau métallique avec une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans les atomes avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Le flux électronique cesse, car l'échange

d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>) et sulfureux (SO<sub>2</sub>), hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S)...etc).

Ces derniers sont tous des agents corrosifs mais le plus souvent le CO<sub>2</sub> est le principal. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire [3].

#### **I.1.1.1.b. Corrosion électrochimique**

C'est le phénomène de corrosion le plus important et le plus rencontré. Elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et par conséquent les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) [3].

#### **I.1.1.1.c. Corrosion biochimique**

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types [3]:

- Par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- Par création des milieux corrosifs.
- Par croissance et multiplication des microorganismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

#### **I.1.1.2. Différentes formes de corrosion**

Deux classes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées [1]: corrosion uniforme et corrosion localisée.

##### **I.1.1.2.a. Corrosion uniforme**

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve ce type d'attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

##### **I.1.1.2.b. Corrosion localisée**

C'est la forme la plus dangereuse. C'est une attaque localisée qui peut se développer le plus souvent en profondeur. La corrosion localisée intervient lorsqu'il existe dans le système

considéré, une hétérogénéité du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques existant à la surface. Plusieurs types de corrosion localisée peuvent être distingués qui sont:

**- Corrosion galvanique**

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Ce qui conduit à la dégradation du métal le moins noble. Par exemple dans les systèmes Cu-Zn et Fe-Zn le zinc se dégrade rapidement.

**- Corrosion par piqûres**

Ce type de corrosion se produit en présence de certains anions notamment les ions chlorures. C'est la forme de corrosion la plus destructive. Elle se produit sur les métaux protégés par un film d'oxyde. Elle enduit typiquement des cavités de dizaine de micromètres de diamètre de profondeur importante.

**- Corrosion sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage par rapport à l'autre, ce qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse.

**- Corrosion caverneuse**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique appelée souvent pile de concentration. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

**- Corrosion érosion**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. Ce type de corrosion affecte les métaux de faible dureté (Cuivre, Plomb...).

**- Corrosion sous contrainte**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

**- Corrosion intergranulaire**

C'est une attaque aux joints de grains du métal ou souvent, il y a une précipitation de carbures de métaux oxydables.

### I.1.1.3. Facteurs de la corrosion

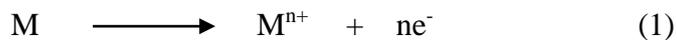
Généralement, l'augmentation de la température, de la concentration du réactif, de la présence des bactéries, du temps et de la variation du pH, sont des paramètres importants qui peuvent accélérer les phénomènes de corrosion car ils diminuent les domaines de stabilité des métaux et accélèrent les cinétiques des réactions. Notons aussi que la structure du matériau joue un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération la composition de l'alliage, la forme, les défauts de fabrication, l'état de la surface...ect. Dans ce cas la surface possède une différence en potentiel selon les métaux trouvés, et peut former ainsi une pile de corrosion ou bien une cellule électrochimique [4-6].

### I.1.1.4. Mécanismes de la corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique résulte d'une succession de réactions qui se produisent à l'interface métal-solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques [1].

Le phénomène de corrosion est le couplage de deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (M) :



- Une réaction cathodique de réduction de l'agent oxydant (O<sub>x</sub>)



Les réactions de réduction sont les suivantes :

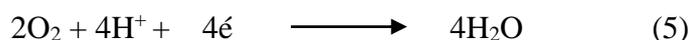
- Réduction de l'oxygène



-Réduction des ions H<sup>+</sup>



Lorsque l'oxygène est absent ou à des teneurs très faibles, l'élément le plus facile à réduire est alors l'ion H<sup>+</sup>. En milieu acide aéré l'oxygène se réduit en eau suivant cette réaction :



En milieu neutre ou basique, l'oxygène se réduit en hydroxyle (alcalinisation du milieu).

La condition thermodynamique nécessaire pour provoquer la corrosion d'un métal M est d'avoir un couple Ox/Red accepteur d'électrons, ayant une tension thermodynamique supérieure à celle du métal.

#### **I.1.1.5. Protection des métaux contre la corrosion**

Il existe plusieurs manières pour protéger les métaux contre la corrosion [1].

##### **I.1.1.5.a. Protection par potentiel imposé**

Il est possible de protéger un métal en le connectant à une source d'énergie extérieure.

##### **I.1.1.5.b. Protection cathodique**

Dans ce cas, on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène.

La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de ce métal à un niveau suffisant dit de passivation [7]. Cette dernière est obtenue de deux façons :

- A l'aide d'une anode soluble à un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), directement reliée à la structure à protéger et mise dans le même électrolyte.
- A l'aide d'une installation électrique comportant une alimentation de courant continu dont le pôle négatif est relié à l'élément à protéger et le pôle positif de cette alimentation est reliée à une anode mise dans le même électrolyte.

##### **I.1.1.5.c. Protection anodique**

Elle consiste à placer un matériau métallique à un potentiel légèrement plus élevé que le potentiel d'abandon. Elle concerne les matériaux naturellement passivés (aciers inoxydables)

##### **I.1.1.5.d. Utilisation des inhibiteurs**

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion constitue un moyen de lutte efficace contre la corrosion des métaux. L'importance de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes.

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique, qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif. Il diminue l'agressivité du milieu et ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [8].

L'action inhibitrice des composés organiques est généralement considérée comme le résultat de leur adsorption à la surface du métal. Ces inhibiteurs adsorbés peuvent agir soit sur le processus cathodique dont les cations, par déplacement vers les aires cathodiques, bloquent totalement ou partiellement la surface active, soit sur le processus anodique dont les anions passivent les aires anodiques ou soit sur les deux processus.

D'une manière générale, un inhibiteur doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier.
- Etre stable chimiquement en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité

#### **I.1.1.5.d.1. Classes des inhibiteurs**

On peut classer les inhibiteurs selon leurs natures (inhibiteurs organiques ou inorganiques), ou bien selon leurs mécanismes d'action électrochimiques (les inhibiteurs anodiques ou cathodiques), et aussi selon leurs mécanismes d'action à l'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [8].

##### **a- Nature des inhibiteurs**

###### **\* Inhibiteurs organiques**

Leur utilisation est préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils possèdent au moins un centre actif (N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal sont:

- Le radical amine (-NH<sub>2</sub>)
- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH)

**\* Inhibiteurs inorganiques**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites et les silicates. Les cations inhibiteurs sont essentiellement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment les sels insolubles avec certains anions. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [8].

**b- Mécanismes d'action des inhibiteurs****\* Mécanisme d'action électrochimique**

Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques soit les sites cathodiques. D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer trois types d'inhibiteurs [8].

**- Inhibiteurs anodiques**

Ils réagissent pour former des films protecteurs. Ils diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

**- Inhibiteurs cathodiques**

Le mode d'action de ces inhibiteurs est basé sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde, sous l'action des ions  $\text{OH}^-$ , produits par réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique. Ils diminuent la densité de courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

**- Inhibiteurs mixtes**

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.

**\* Mécanisme d'action interfaciale**

Ce mécanisme est basé sur deux aspects :

- Un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion.
- Un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

Le mécanisme d'inhibition est très complexe, On peut distinguer l'inhibition par [8] :

**- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

**Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Elle est liée à la formation des liaisons de Vander Waals et aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température.

**Adsorption chimique**

La chimisorption est le type d'interaction le plus important entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

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

Elle traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs. Les molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

**Elimination de l'agent corrosif.**

Ce type d'inhibition est appliqué dans les systèmes fermés. Il se trouve généralement dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajouté à l'eau, préalablement dégazée et déionisée supprime les dernières traces d'oxygène [9].

**I.1.1.6. Isothermes d'adsorption**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'un des isothermes classiques suivants :

**I.1.1.6.a. Isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface contient un nombre bien déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une seule espèce adsorbée.
- Les espèces ne réagissent pas c'est-à-dire que les interactions latérales entre les espèces inhibitrices sont absentes et l'énergie d'adsorption est constante [10].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1- $\theta$ ).

$$v_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (6)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$v_{des} = K_{des}\theta \quad (7)$$

À l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (8)$$

$$C_{inh} \frac{\theta}{(1-\theta)} = KC_{inh} \quad (9)$$

Avec  $K = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule suivante :

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1+KC_{inh}} \quad (10)$$

Le réarrangement de l'équation (10) donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (11)$$

**I.1.1.6.b. Isotherme de Temkin**

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ . Les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [11, 12].

L'équation de l'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme suivante :

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[a(\theta+1)]} \quad (12)$$

**I.1.1.6.c. Isotherme de Frumkin**

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\theta(1 - \theta)^{-1} \exp(-a\theta) = KC_{inh} \quad (13)$$

**I.1.1.6.d. Isotherme de Freundlich**

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [13].

L'isotherme est exprimée par l'équation suivante :

$$\theta = KC_{inh}^n \quad (14)$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln\theta = \ln K + n \ln C_{inh} \quad (15)$$

Où

$n$  : Degré de non linéarité dans la relation entre  $\theta$  et  $C_{inh}$  ( $0 < n < 1$ )

$a$  : Constante d'interaction entre particules adsorbées

$k$  : Coefficient d'adsorption

$C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

## **I.1.2. Généralités sur l'activité antioxydante**

### **I.1.2.1. Radicaux libres et antioxydants**

#### **I.1.2.1.a. Radicaux libres**

Les radicaux libres sont des atomes, molécules ou des parties de molécules contenant un ou plusieurs électrons non appariés dans leur orbite extrême tels que l'anion superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), le radical hydroxyle ( $OH^{\bullet}$ ) et le monoxyde d'azote ( $NO^{\bullet}$ ). Ils sont très réactifs et instables. Ils attaquent les composants cellulaires sains du corps, causant leur dysfonctionnement et leur déformation. Ils peuvent semer le désordre dans la structure des protéines cellulaires, des lipides membranaires, des acides nucléiques et ils peuvent éventuellement entraîner la mort cellulaire [14].

#### **I.1.2.1.b. Antioxydants**

Les antioxydants sont des substances naturelles comme le glutathion, l'acide urique ou synthétiques comme le 3,5-ditertiobutyl-4-hydroxytoluène (BHT), le 3-tertiobutyl-4-hydroxyanisole (BHA) qui possèdent des propriétés de protéger les tissus vivants d'être endommagés par les radicaux libres c'est-à-dire retardent ou inhibent significativement l'oxydation de ces substrats oxydables [15].

#### **I.1.2.1.c. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante**

Les antioxydants peuvent être classés en deux groupes [16, 17] :

- Soit par le transfert d'atome d'hydrogène. Ces antioxydants sont principalement des composés phénoliques.
- Soit par le transfert d'un électron. Ils sont utilisés pour la mesure de la capacité de piégeage des radicaux libres.

### I.1.3. Généralités sur les amines et les bases de Schiff

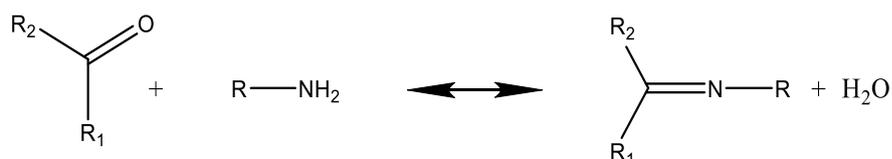
#### I.1.3.1. Généralités sur les amines

Les amines aliphatiques sont des produits rares et chers en raison des difficultés de leur synthèse. Pour cela, les recherches se sont orientées vers les amines aromatiques conjuguées.

Les composés aromatiques aminés sont des hydrocarbures aromatiques dans lesquels au moins un hydrogène du cycle a été remplacé par un groupement amine. Ces amines sont généralement synthétisées par nitration du cycle aromatique avec réduction ultérieure de l'amine. Elles peuvent également être formées par réaction entre l'ammoniac et l'hydrocarbure chloro ou hydroxyaromatique. Elles sont regroupées dans une même famille chimique mais leur toxicité est variable d'une substance à l'autre.

#### I.1.3.2. Généralités sur les bases de Schiff

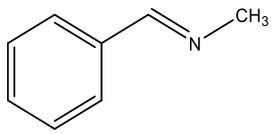
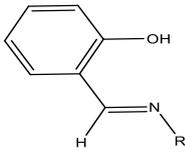
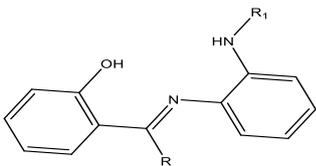
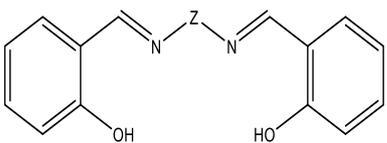
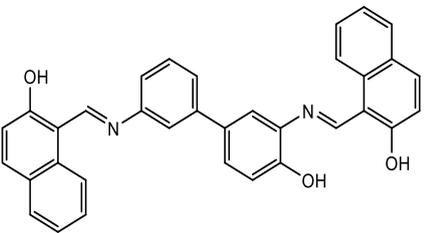
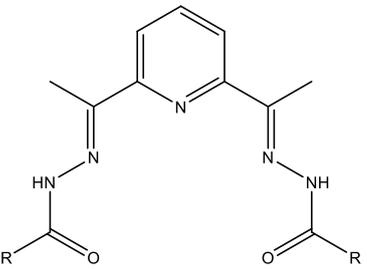
Les bases de Schiff sont une classe de composés contenant le groupe fonctionnel « azométhine » qui est une double liaison carbone-azote ( $-\text{HC}=\text{N}-$ ), l'azote étant lié à un groupe alkyle ou aryle, mais pas à l'hydrogène. Ces composés portent le nom d'Hugo Schiff et sont synthétisées par la réaction suivante (Schéma I.1) [18] :



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

Les bases de Schiff sont dérivées d'une amine et d'un composé carbonyle. Ce sont des agents chélatants polyvalents bien connus avec de multiples atomes donneurs tels que O, N, S, etc. Le tableau I.1 regroupe les différents types des bases de Schiff.

**Tableau I.1:** Différents types de base de Schiff.

| Monodentate  | Bidentate   |
|--|---|
|   |   |
| Tridentate   | Tétradentate  |
|   |   |
| Pentadentate   | Polydentate   |
|  |  |

Les bases de Schiff sont des composés organiques les plus couramment utilisés dans de nombreux domaines notamment comme inhibiteurs de corrosion [19, 20] et présentent une excellente activité catalytique avec les métaux de transition [21, 22]. Ils sont également utilisés en médecine et dans les activités biologiques comme antimicrobiens, antibactériens, antifongiques et anti-inflammatoires [23-27].

Les bases de Schiff jouent un rôle important dans le développement de la chimie de coordination. Ceci est clairement expliqué par un nombre important de publications montrant les propriétés électrochimiques de ces composés [25, 26].

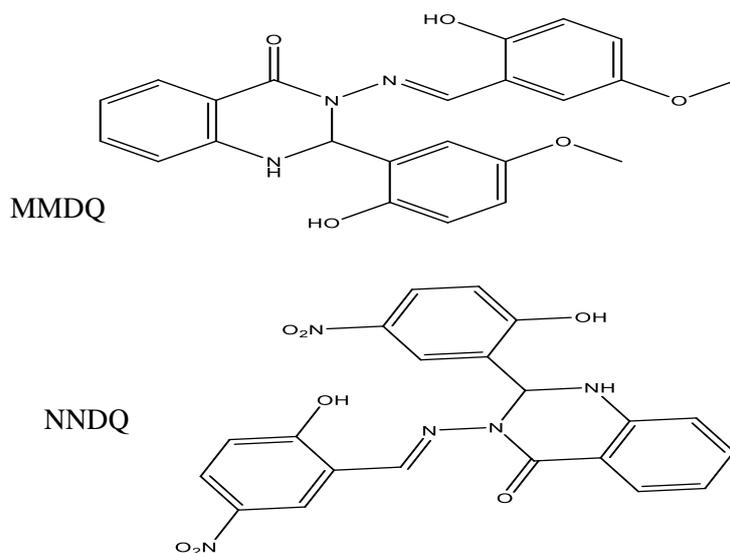
## I.2. Rappels bibliographiques

### I.2.1. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

L'inhibition de la corrosion par les composés organiques comme les bases de Schiff est attribuée à leur adsorption sur la surface de l'acier doux, en formant ainsi une couche protectrice (film) qui réduit l'attaque corrosive du milieu acide. L'efficacité d'inhibition de la

corrosion sur la surface métallique dépend des propriétés physico-chimiques des inhibiteurs adsorbés (par exemple C=O, C=N, les électrons  $\pi$  dans des liaisons multiples, les hétéroatomes (N, O, S)), des effets stériques, de la densité électronique et le type d'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique [28].

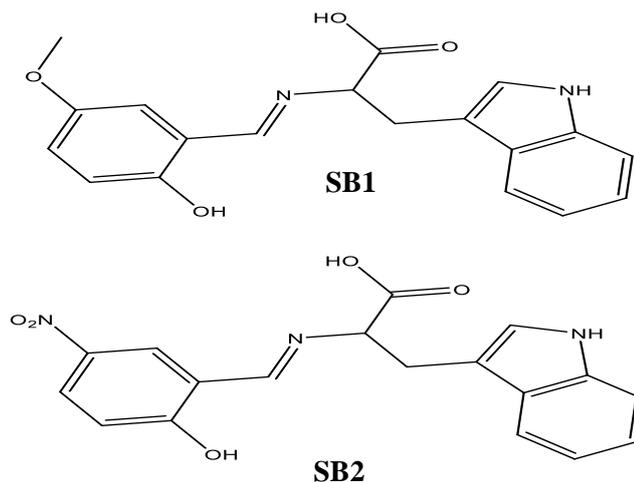
G. Khan et coll. [29] ont étudié l'effet d'inhibition de deux bases Schiff le 3-(5-méthoxy-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-méthoxy-2-hydroxyphényl)-2,3-dihydroquinazoline-4(1H)-one (MMDQ) et le 3-(5-nitro-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-nitro-2-hydroxyphényl)-2,3-dihydroquinazoline-4 (1H) -one (NNDQ) (Schéma I.2), vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1 M. Ils ont utilisé la perte de masse, la technique de polarisation potentiodynamique et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont prouvé que les deux bases de Schiff MMDQ et NNDQ agissent comme inhibiteurs mixtes et que la base de Schiff MMDQ est plus efficace que NNDQ. Ceci peut être associé à leurs structures chimiques. Pour élaborer le mécanisme de corrosion, ils ont étudié l'effet de la température sur le processus d'inhibition dans HCl 1 M et ils ont déterminé les paramètres d'activation.



**Schéma I.2:** Structures des bases de Schiff MMDQ et NNDQ [29]

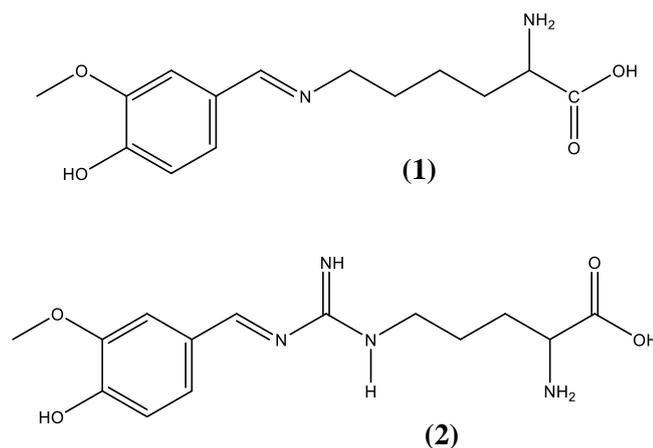
L'efficacité d'inhibition des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde substitué l'un par un groupement donneur et l'autre par un groupement attracteur d'électrons, le 2 - ((2-hydroxy-5-méthoxybenzylidène)amino)3- (1H-indol-3-yl) propanoïque acide (SB1) et le 2 - ((2-hydroxy-5-nitrobenzylidène) amino) -3- (1H-indol-3-yl) propanoïque acide (SB2) (Schéma I.3) contre la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M est étudiée en utilisant

des techniques expérimentales et théoriques. Les résultats trouvés montrent que la base de Schiff SB1 a une efficacité d'inhibition élevée par rapport à la base de Schiff SB2. L'adsorption des deux molécules obéit à l'isotherme de Langmuir. L'étude électrochimique révèle que les deux inhibiteurs sont de type mixte. Les techniques MEB et EDS confirment la formation d'une couche protectrice des molécules de SB1 et SB2 sur la surface de l'acier doux. Des calculs chimiques quantiques utilisés pour mieux comprendre le mécanisme d'action d'inhibition de SB1 et SB2 ont confirmé les résultats expérimentaux [30].



**Schéma I.3:** Structures des bases de Schiff SB1 et SB2 [30]

K. Zhang et coll. [31] ont étudié en 2018 le pouvoir inhibiteur de deux nouvelles bases de Schiff, le (E) -N- (4-hydroxy-3-méthoxybenzylidène) la lysine (1) et le (E) -N- (4-hydroxy-3-méthoxybenzylidène) arginine (2) (Schéma I.4) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 0.5 M. Ils ont trouvé que le composé (2) est plus efficace que le composé (1). Les résultats de la chimie quantique et de la simulation dynamique moléculaire illustrent la meilleure performance de l'inhibiteur (2) et confirme les résultats expérimentaux. La présence des deux atomes d'azote dans la structure moléculaire du ligand (2) explique ce comportement.

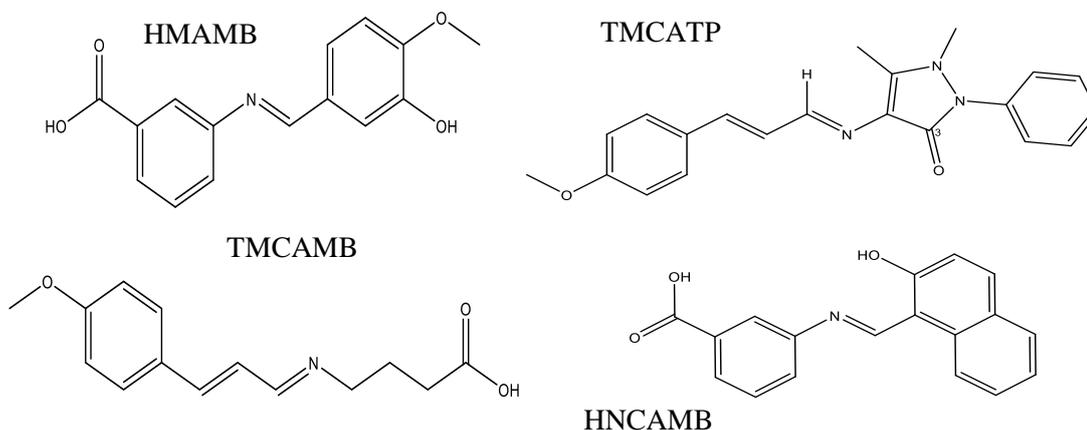


**Schéma I.4:** Structures des bases de Schiff [31]

De leur côté J. Haque et coll. [32] ont synthétisé et caractérisé trois chitosane bases de Schiff (CSBs) pour la première fois par irradiation aux micro-ondes suite à la réaction du chitosane et des aldéhydes (benzaldéhyde (CSB-1), 4- (diméthylamino) benzaldéhyde (CSB-2) et 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (CSB-3)). Leurs performances d'inhibition de la corrosion ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et polarisation potentiodynamique. Les résultats trouvés montrent que toutes les bases de Schiff (CSBs) sont efficaces contre la corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M et qu'elles sont des inhibiteurs de type mixte. Le CSB-3 présente une efficacité d'inhibition maximale de l'ordre de 90,65% à une concentration de 50 ppm. L'adsorption des CSBs sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir. Les études théoriques par DFT et SDM sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

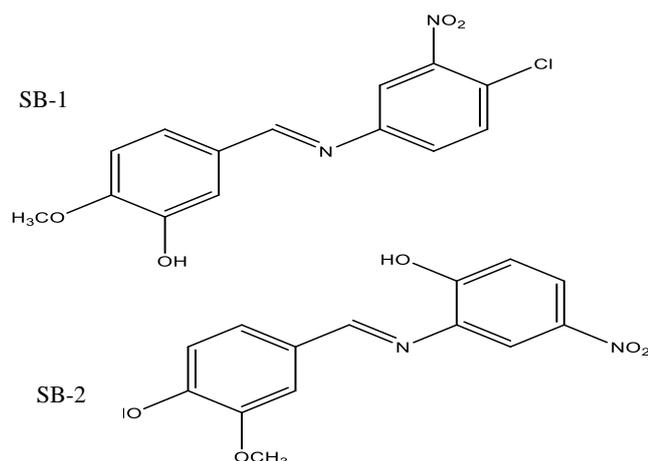
Quatre composés bases de Schiff: l'acide 3 - [(3-hydroxy-4-méthoxy-benzylidène) - amino] -benzoïque (HMAMB), l'acide 3 - [(2-hydroxy-naphtalén-1-ylméthylène) - amino] - benzoïque (HNCAMB), l'acide 3- [3- (4- méthoxy-phényl) allylidèneamino] -benzoïque (TMCAMB) et le 4- [3- (4-méthoxy-phényl) - allylidèneamino] -1,5 diméthyl-2-phényl- 1,2-dihydro-pyrazol-3-one (TMCATP) (Schéma I.5) ont été examinés comme inhibiteurs de corrosion par des mesures électrochimiques. L'étude expérimentale montre que l'efficacité d'inhibition des bases de Schiff suit l'ordre suivant : TMCATP > TMCAMB > HNCAMB > HMCAMB. L'efficacité la plus élevée de TMCAMB et TMCATP pourrait être due à la présence des électrons  $\pi$  du groupe  $C = C$  qui est en conjugaison avec le groupe  $C = N$ .

Les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixte dans HCl 1 M et que l'adsorption de ces molécules obéit à l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de Gibbs suggèrent que les molécules s'adsorbent spontanément à la surface du métal par échange de mécanismes d'adsorption physique et chimique [33].



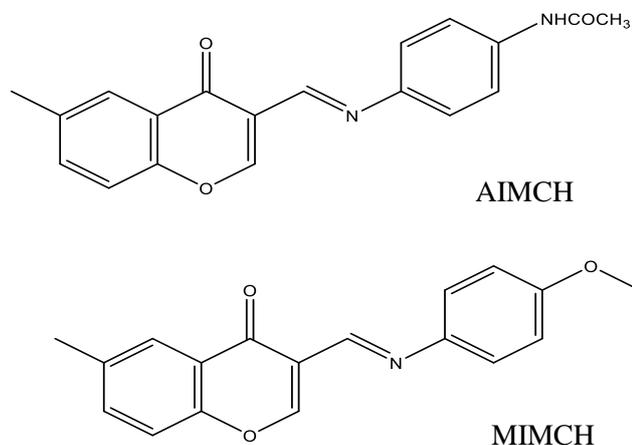
**Schéma I.5:** Structures des bases de Schiff HMAMB, HNCAMB, TMCAMB et TMCATP [33]

Les propriétés d'inhibition des bases de Schiff, le 5 - ((4-chloro-3-nitrophényl imino) méthyl) -2-méthoxyphénol (SB-1) et le 2- (4-hydroxy-3-méthoxybenzylamino) -4-nitrophénol (SB-2) (Schéma I.6) ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation potentiodynamique en milieu HCl 1 M. L'étude électrochimique a révélé que les bases de Schiff testés agissent comme de bons inhibiteurs contre la corrosion de l'acier doux et que leur efficacité augmente avec l'élévation de la concentration. Les résultats électrochimiques montrent que SB-1 et SB-2 présentent des efficacités d'inhibition maximales de l'ordre 95,58% et 96,80%, respectivement et qu'ils sont des inhibiteurs de corrosion de type mixte. Les résultats théoriques de la DFT concordent avec les résultats expérimentaux [34].



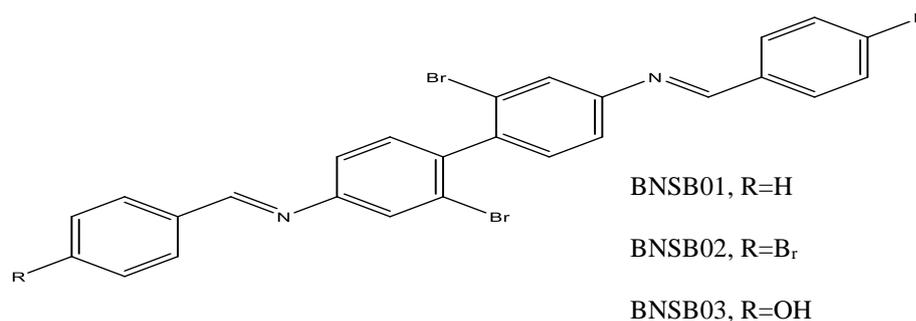
**Schéma I.6:** Structures moléculaires de SB-1 et SB-2 [34]

D'autres auteurs [35] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux nouvelles bases de Schiff le (E)-3-(((4-acetamidophenyl)imino)methyl)-6-méthyl-4H-chromen-4-one (AIMCH) et le (E)-3-(((4-méthoxyphényl)imino)méthyl)-6-méthyl-4H-chromen-4-one (MIMCH) (Schéma I.7) vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl à 15% en utilisant la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ils ont montré que les deux inhibiteurs sont mixtes avec la prédominance cathodique. L'analyse SEM-EDX a montré que l'addition de ces inhibiteurs aux solutions agressives diminue la corrosion de l'acier doux. Ceci est dû à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique provoquant une réduction de l'adsorption superficielle de Cl<sup>-</sup> sur le substrat métallique. De plus, ces bases de Schiff ont été examinées comme antioxydants par le test de pouvoir réducteur de fer (FRAP). Les résultats obtenus ont montrés qu'AIMCH est plus antioxydant que MIMCH. Ceci est dû à la présence du groupe fonctionnel acétamide et la densité électronique élevée du cycle phénylique.



**Schéma I.7:** Structures des bases de Schiff AIMCH et MIMCH [35]

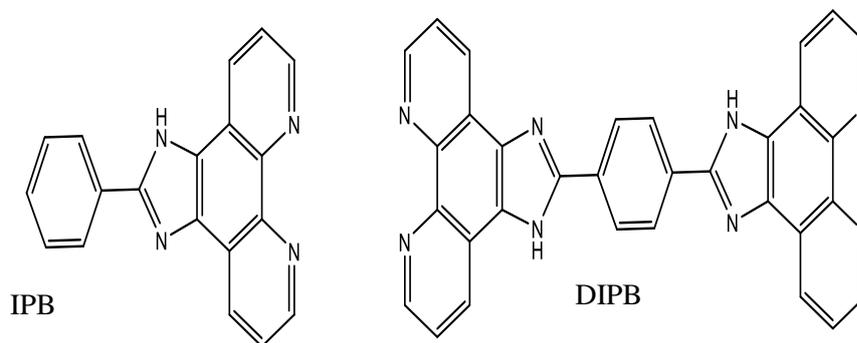
Trois nouvelles bases de Schiff à savoir le 1,1'-(2,2'-dibromo- [1,1'-biphényl] -4,4'-diyl) bis (N-phénylméthanimine) (BNSB01), le 1,1'-(2,2'-dibromo-[1,1'-biphényl] -4,4'-diyl) bis (N- (4-bromophényl) méthanimine) (BNSB02) et le 4,4' - (((2 , Du 2'-dibromo- [1,1'-biphényl] -4,4'-diyl) bis (méthanylylidène)) bis (azanylylidène)) diphéno (BNSB03) ont été synthétisées et caractérisées (Schéma I.8). Ces bases de Schiff ont été évaluées pour leur capacité d'inhibition de la corrosion sur des échantillons d'acier doux dans HCl 0.5 M en utilisant des techniques électrochimiques et la perte de poids. Ils ont constaté que la performance d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'élévation de la température. Les résultats trouvés montrent que le processus d'adsorption des trois composés synthétisés obéit à l'isotherme de Langmuir et que ces inhibiteurs sont de type mixte. La morphologie de surface des échantillons ayant été traités ou non par les inhibiteurs a été examinée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). L'efficacité de ces composés suit l'ordre suivant BNSB02 > BNSB03 > BNSB01 [36].



**Schéma I.8:** Structures moléculaires des bases de Schiff BNSB01, BNSB02 et BNSB03 [36]

Les performances anticorrosion des dérivés du 1,10-phénanthroimidazole 2-phényl-1H-imidazo [4,5-f] [1,10] phénanthroline (IPB) et le 1,4-di (1H-imidazo [4,5-f] [1,10] phénanthroline-2-yl) benzène (DIPB) (Schéma I.9) dans HCl 1 M ont été étudiées par la méthode gravimétrique, électrochimique et thermodynamique. L'IPB et le DIPB s'adsorbent spontanément sur l'acier par deux modes d'adsorption avec la prédominance de la chimisorption et les processus obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La spectroscopie d'absorption UV-vis a été utilisée pour étudier la formation du complexe entre l'inhibiteur et le fer. La relation structure-activité a été également étudiée par le calcul

théorique. Ces résultats démontrent que ce type de composés avec plusieurs sites actifs présentent une efficacité inhibitrice élevée [37].



**Schéma I.9:** Structures chimiques du DIPB et du IPB [37]

H.M. Abd El-Lateef et coll. [38] ont synthétisés trois nouveaux inhibiteurs base de Schiff (HA-1, HA-2 et HA-3) et leurs structures ont été confirmées par rayons X,  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^1\text{H}$ -RMN, spectroscopie de masse, UV-Vis, FT-IR et analyse élémentaire. Ils ont aussi étudié l'effet de l'inhibition de ces bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl à 15 %. Les résultats ont montré que ces inhibiteurs sont de type mixte contrôlant à la fois les réactions cathodiques et anodiques et que l'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

Leur performance d'inhibition augmente avec l'élévation de la concentration de l'inhibiteur et de la température. Les micrographies MEB ont confirmé la formation de la couche d'inhibiteur adsorbée fournissant la propriété de protection contre la corrosion.

Une bonne corrélation a été trouvée entre l'efficacité d'inhibition et les paramètres de la chimie quantique ( $E_{\text{LUMO}}$ , énergie de gap ( $\Delta E$ ) et moment dipolaire ( $\mu$ )).

### I.2.2. Rappels bibliographiques sur l'étude électrochimique des bases de Schiff

Trois ligands bases de Schiff: le 2 - ((adamantan-1-ylimino) méthyl) -4,6 dichlorophénol ( $\text{HL}^1$ ), le 2 - ((adamantan-1-ylimino) méthyl) -4,6-dibromophénol ( $\text{HL}^2$ ) et le 2- ((adamantan-1-ylimino) -méthyl) -4,6-diiodophénol ( $\text{HL}^3$ ) et leurs complexes de cuivre (II) ont été préparés et caractérisés. Les propriétés électrochimiques des complexes ont révélé que les processus d'oxydoréduction sont quasi réversibles [39].

Les complexes de rhodium (III) tels que  $[\text{Rh}(\text{Chi4Hy3mb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{Chi2Hymb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Rh}(\text{Chi2Hy3mb})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  ont été synthétisés par simple complexation des métaux avec des ligands bases de Schiff stables. Ces derniers ont été

préparés par modification chimique du chitosane avec des aldéhydes aromatiques tels que la vanilline, le salicylaldéhyde et l'ortho-vanilline. Les propriétés électrochimiques des complexes du Rh (III) ont été étudiées de manière approfondie avec l'électrode de platine. L'étude de la voltamétrie cyclique décrit que les complexes de rhodium (III) ont de fortes capacités de réduction et d'oxydation [40].

### **I.2.3. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme antioxydants.**

Les bases de Schiff ont attiré la tension des chercheurs biologistes, vu leur application particulière comme antioxydant [24]. De nombreuses recherches ont prouvé l'efficacité des bases de Schiff pour éliminer les radicaux libres. Les effets nocifs des radicaux libres qui causent des dommages biologiques potentiels sont appelés «stress oxydant». Les radicaux libres modifient la structure cellulaire du corps humain et causent des dommages et diverses maladies comme le cancer, les maladies auto-immunes, les troubles neurologiques, la maladie d'Alzheimer et le diabète [27, 41, 42].

F. Sonmez et coll. [43] ont synthétisé une nouvelle série de bases de Schiff de spiroisatine, et ont étudié leur capacité à balayer les radicaux libres en utilisant les tests d'activités antioxydantes comme le 1, 1-diphényl-2-picryl hydrazyl (DPPH), l'acide 2, 2-azinobis- (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique (ABTS) et la capacité antioxydante réductrice cuivrique (CUPRAC). Les résultats montrent que ces composés présentent une plus grande capacité de piégeage des radicaux cationiques ABTS que DPPH et CUPRAC. La relation structure-activité a prouvé que les activités de piégeage de radicaux élevés sont non seulement liées à l'existence du groupe hydroxyle, mais également au nombre et la position du groupement hydroxyle. Par exemple le radical DPPH piégeant le composé 2, 3-di-OH, a indiqué une activité antioxydante plus forte que les autres composés (2, 5-di-OH, 2, 4, 6-tri-OH et 3-OH). Tous les composés contenant un ou deux groupes hydroxyle présentent de meilleures activités antioxydantes que les composés contenant un groupement méthoxy. Les calculs de la chimie quantique montrent que les énergies de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), l'électronégativité et la douceur chimique des molécules sont très utiles pour l'explication de l'activité antioxydante. Le nombre et la position du groupement hydroxyle des dérivés du 4-méthyl benzimidazole confirment l'étude précédente sur l'activité antioxydante [44].

De plus, l'étude montre que le cycle phénylique qui possède des groupements hydroxyles et méthoxy a une activité antioxydante plus faible par rapport à celui qui possède un groupement hydroxyle. La position des groupes hydroxyle et méthoxy joue un rôle significatif sur l'activité antioxydante. Un cycle phénylique avec 2-hydroxy, 4-méthoxy présente une bonne activité antioxydante par rapport au cycle avec 2-hydroxy-5-méthoxy. Les bases de Schiff qui ont un groupe hydroxyle adjacent à l'atome d'azote augmentent également l'efficacité de piégeage des radicaux [45].

Ö. Özdemir [46, 47] a synthétisé deux nouvelles bases de Schiff: le 6,6'-(4-nitro-1,2-phenylene)bis(diazene-2,1-diyl)bis(2-((2-hydroxyphenylimino)methyl)-4-nitrophenol) ( $H_4L^1$ ) et le 6,6'-(4-nitro-1,2-phenylene)bis(diazene-2,1-diyl)bis(2-((2-hydroxy-5-nitrophenylimino)methyl)-4-nitrophenol) ( $H_4L^2$ ) (Schéma I.10) et leurs complexes de zinc (Schéma I.11). L'activité antioxydante des deux ligands et de leurs complexes de Zn (II) a été étudiée en utilisant le test de piégeage de radicaux DPPH. Les résultats montrent que les ligands possèdent une activité de piégeage plus élevée que celle de l'acide ascorbique. Par contre les complexes de zinc n'ont aucune activité de piégeage de radicaux DPPH.

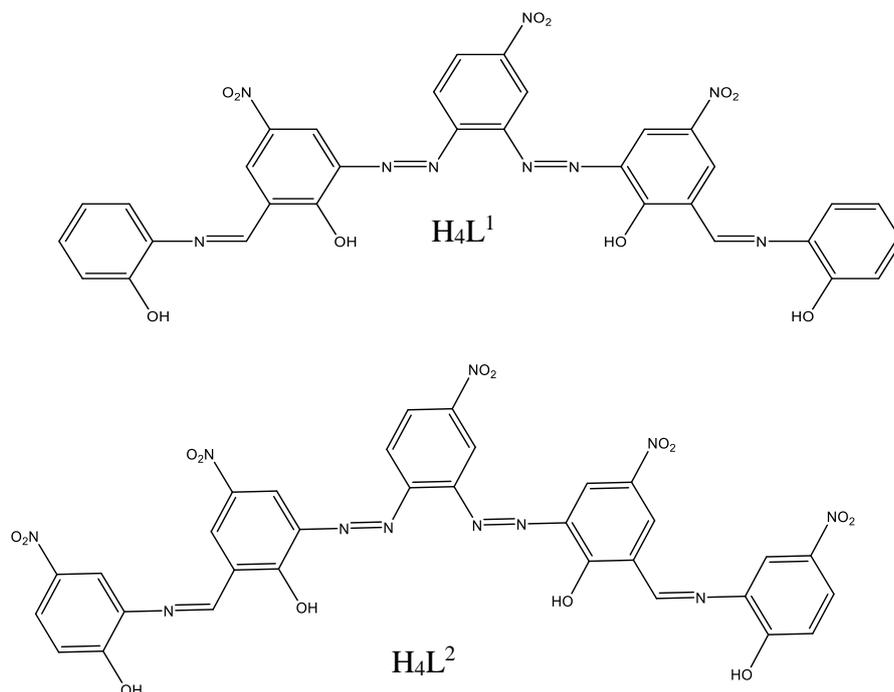


Schéma I.10: Structures des bases de Schiff bis azo [46, 47]

X Ligands complexes  
 -H  $H_4L^1$   $ZnH_2L^1$   
 -NO<sub>2</sub>  $H_4L^2$   $ZnH_2L^2$

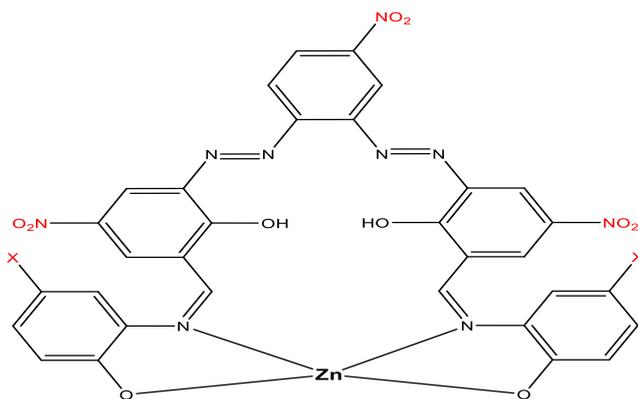


Schéma I. 11: Structures des complexes de Zn (II) [46, 47]

T.K. Bakır et coll. [48] ont synthétisé sept nouvelles bases Schiff contenant de l'isatine thiocarbohydrazone en présence d'éthanol. Ils ont montré que deux bases de Schiff sont des produits thiocarbohydrazone monosubstitués (3, 4) (Schéma I.12) et cinq sont des produits thiocarbohydrazone disubstitués (6-10) (Schéma I.13). Les caractéristiques antioxydantes de tous les composés ont été évaluées par la méthode de piégeage des radicaux libres DPPH. Les composés monosubstitués 3 et 4 présentent les pourcentages d'inhibition les plus élevés.

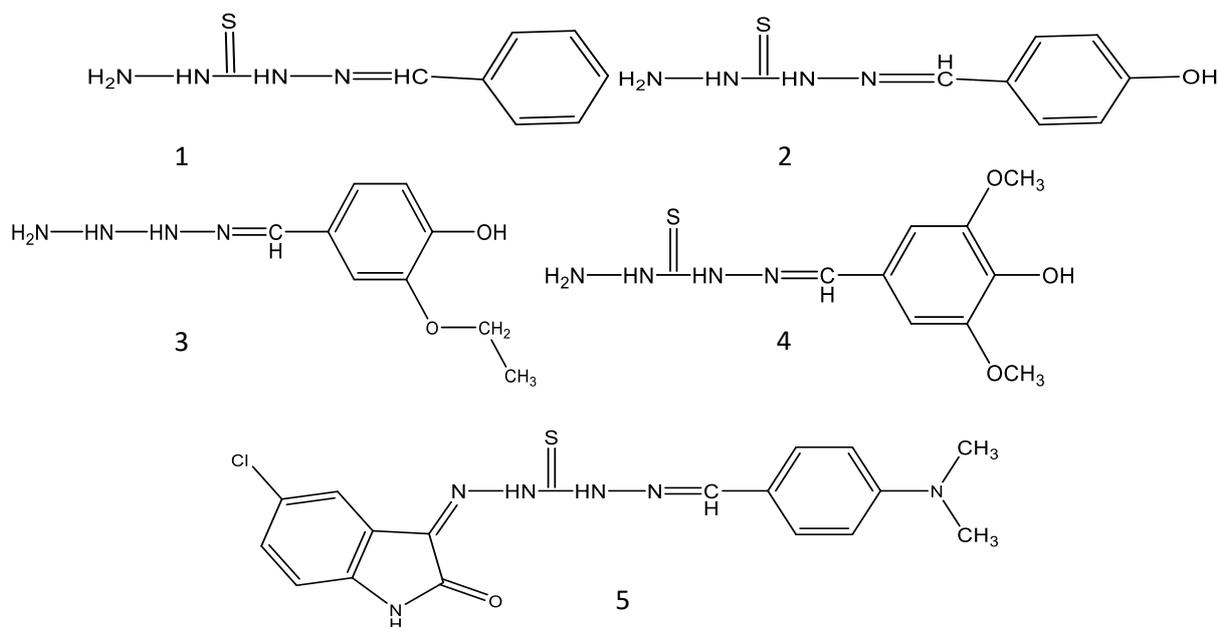


Schéma I.12: Structures des composés monosubstitués [48]

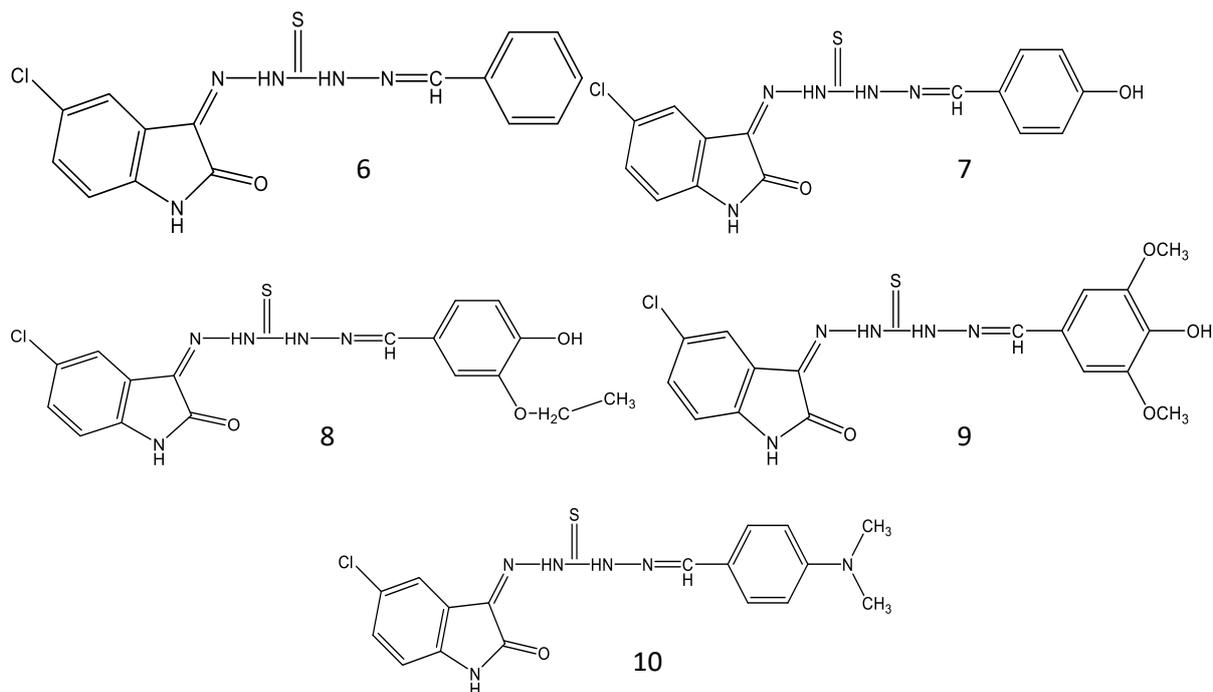


Schéma I.13: Structures des composés disubstitués [48]

Deux nouveaux composés bases de Schiff: le 4 - (((10-chloroanthracène-9-yl) méthylène) amino) -1,5-diméthyl-2-phényl-1,2-dihydro-3H-pyrazole-3-one) (3b) et le 4 - (((8-hydroquinoléine-2 -yl) méthylène) amino) -1,5-diméthyl-2-phényl-1,2-dihydro-3H-pyrazole-3-one) (3a) (Schéma I.14) ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques. Le composé 3a a une activité biologique plus élevée que le composé 3b. Un excellent accord a été trouvé entre les calculs théoriques et les données expérimentales. Les résultats suggèrent que les deux produits chimiques ont des propriétés médicinales importantes [49].

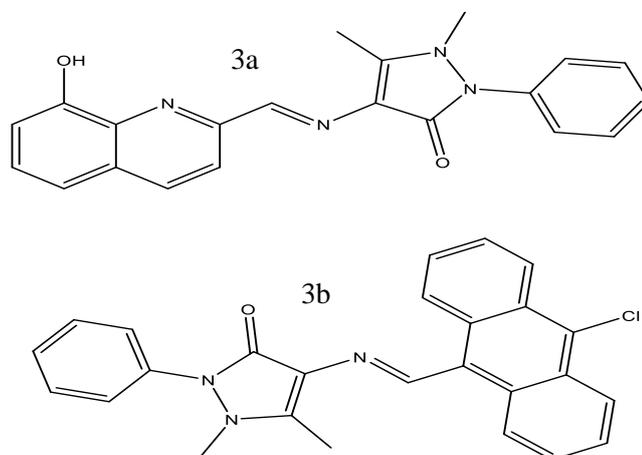
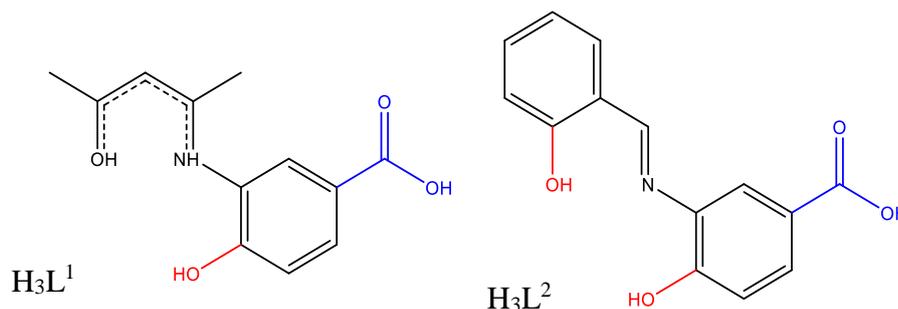


Schéma I.14: Structures des composés 3a et 3b [49]

Deux nouveaux ligands bases de Schiff contenant des groupes carboxylate ont été obtenus à partir de la condensation de l'acide 3-amino-4-hydroxybenzoïque avec l'acétylacétone ( $H_3L^1$ ) et le salicylaldéhyde ( $H_3L^2$ ) (Schéma I.15) et leurs complexes de cuivre (C1 avec le ligand  $H_3L^1$ ) et nickel (C2 et C3 avec le ligand  $H_3L^2$ ). Les activités antioxydantes des deux ligands et leurs complexes ont été étudiées. Les ligands et leurs complexes métalliques ont des propriétés antioxydantes intéressantes notamment le  $H_3L^2$  et le complexe C3 [50].



**Schéma I.15:** Structures moléculaires des ligands  $H_3L^1$  et  $H_3L^2$  [50]

Les composés phénoliques jouent un rôle très important dans la vie humaine en raison de leur activité antioxydante qui peut prévenir les maladies nocives causées par les radicaux libres. Neuf bases de Schiff ont été synthétisées et caractérisées (Schéma I.16). L'activité antioxydante de ces composés a été évaluée en utilisant le DPPH et l'ABTS. Tous les produits synthétisés ont une meilleure activité antioxydante que leurs aldéhydes correspondants. Ce résultat peut être attribué à la présence du groupement iminique ( $C = N$ ) et à l'augmentation de la conjugaison électronique dans les composés par rapport à leurs aldéhydes. Les bases de Schiff formées à partir des ortho ou para isomères (sauf composé 1) ont une meilleure activité antioxydante par rapport à ceux formés à partir du méta isomères. Le composé 9 a la plus forte activité antioxydante en raison de la plus faible répulsion stérique ainsi que l'absence de la liaison d'hydrogène intramoléculaire alors que le composé 1 a la plus faible activité antioxydante. Cela est dû à la présence de la répulsion stérique ou à la liaison d'hydrogène intramoléculaire [51].

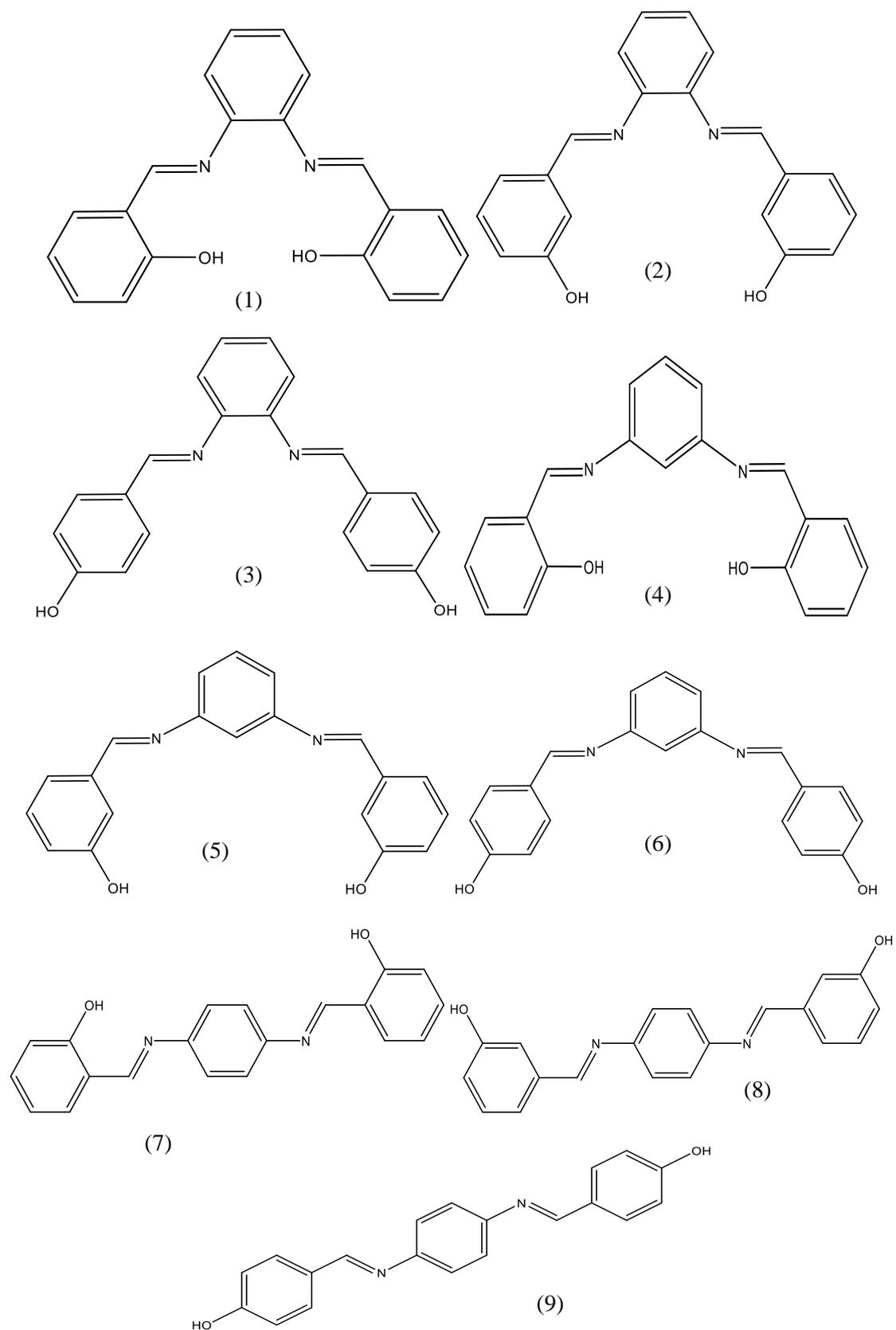


Schéma I.16: Structures des bases de Schiff [51]

**Références**

- [1]: D. Landolt; Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux. Traité des Matériaux. Presses Polytechniques et Université Romandes (1993).
- [2]: O. Radovico; Proc. 7th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990).
- [3]: S. Bensaada, T.M. Bouziane, F. Mohammedi, B. Zergui, A. Bouras; Larhyss Journal. 14 (2013) 49-60.
- [4]: F.W. Czyrkli; "Corrosion evaluation of graphite-aluminium and graphite-magnesium metal matrix composites", Corrosion 85, National Association of Corrosion Engineers, Paper n°196 (1985).
- [5]: S. Bensaada; Corrosion: Corrosion et protection, 28 octobre (2010).
- [6]: J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade; "Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion", Ed. Masson, Paris, (1998).
- [7]: A. Blakwoll; History the Gimosoystrauner Bridger repair project, International Conference Repair of Concrete Structure, From theory to Practice In a marine Environnement, Norvège, 35 (1997).
- [8]: C. Fiaud; Inhibiteurs de corrosion, Technique d'ingénieur, COR1005 ( 2006).
- [9]: M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc, G. Brunow; Tetrahedron. 57 (2001) 371-378.
- [10]: I. Langmuir; J. Am. Chem. Soc. 40 (9) (1918) 1361-1403.
- [11]: J.M. Temkin, V. Pyzhev; Acta Physiochim. 12 (1940) 217-222.
- [12]: D. Kavitha, C. Namasivayam; Bioresour. Techno. 198 (2007) 14-21.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008>
- [13]: F.M.H. Freundlich; J. Phys. Chem. 57 (1906) 385-471.
- [14]: J. Goudable, A. Favier; Nutr. Clin. Métabol. 11 (1997) 115–120.  
[https://doi.org/10.1016/s0985-0562\(97\)80058-1](https://doi.org/10.1016/s0985-0562(97)80058-1)
- [15]: H.B. Li, K. Cheng, C. Wong, K. Fan, F. Chen, Y. Jiang; Food Chem. 102(3) (2007) 771-776.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.022>
- [16]: J. Pincemail, K. Bonjean, K. Cayeux, J.O. Defraigne; Nutr. Clin. Metab.16 (2002) 233-239.  
[https://doi.org/10.1016/s0985-0562\(02\)00166-8](https://doi.org/10.1016/s0985-0562(02)00166-8)
- [17]: C. Sánchez-Moreno; Food Sci. Technol. Int. 8 (2002) 121-137.

<https://doi.org/10.1106/108201302026770>

[18]: H. Schiff; *Ann. Chem.* 131 (1864) 118-119.

<http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18641310113>

[19]: G. Ceyhana, C. Celikb, S. Urus, I. Demirtas, M. Elmastas, M. Tümera; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy.* 81 (2011) 184-198.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.106>

[20]: C.M. DaSilva, D.L. Da Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. De Resende, C.V.B. Martins, Â. De Fátima; *J. Adv. Res.* 2 (2011) 1-8.

<https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.05.004>

[21]: A.A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshir, N. Hadi, M. Zarei; *Molecules* 9 (2004) 815-824.

<https://doi.org/10.3390/91000815>

[22]: Y. Zhang, B. Zou, Z. Chen, Y. Pan, H. Wang, H. Liang, X. Yi; *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 21 (2011) 6811-6815.

<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.09.029>

[23]: K.N. Mohana, L. Mallesha, D.M. Gurudatt; *International Journal of Drug Design and Discovery.* 2 (3) (2011) 584-590.

[24]: A.S. Alturiqi, A.M.A. Alaghaz, M.E. Zayed, R.A. Ammar; *J. Chin. Chem. Soc.* (2018) 1-15.

<https://doi.org/10.1002/jccs.201800027>

[25]: H. Baykara, S. Ilhan, A. Levent, M.S. Seyitoglu, S.Özdemir, V. Okumus, A. Öztomsuk, M. Cornejo; *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 130 (2014) 270-279.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.094>

[26]: S. Ilhan, H. Baykara, M.S. Seyitoglu, A. Levent, S. Özdemir, A. DüNDAR, A. Öztomsuk, M.H. Cornejo; *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 32-42.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.062>

[27]: R.P. Mason; *Redox. Biol.* 8 (2016) 422-429.

<https://doi.org/10.1016/j.redox.2016.04.003>

[28]: N.Z.N. Hashima, E.H. Anouar, K. Kassim, H.M. Zaki, A.I. Alharthi, Z. Embong; *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 861-877.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.149>

[29]: G. Khan, W.J. Basirun, S.N. Kazi, P. Ahmed, L. Magaji, S.M. Ahmed, G.M. Khan, M.A. Rehman; *J. Colloid Interface Sci.* 502 (2017) 134-145.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.061>

- [30]: S. Vikneshvaran, S. Velmathi; *J. Bio. Tribo. Corros.* 3 (19) (2017) 1-13.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s40735-017-0079-y>
- [31]: K. Zhang, W. Yang, B. Xu, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu; *Chemistry Select.* 3 (2018) 12486-12494.  
<http://dx.doi.org/10.1002/slct.201802915>
- [32]: J. Haque, V. Srivastava, D.S. Chauhan, H. Lgaz, M.A. Quraishi; *ACS Omega.* 3 (2018) 5654-5668.  
<http://doi.org/10.1021/acsomega.8b00455>
- [33]: N.C. Okey, N.L. Obasi, P.M. Ejikeme, D.T. Ndinteh, P. Ramasami, E-S.M. Sherif, E.D. Akpan, E.E. Ebenso; *J. Mol. Liq.* 315 (2020) 113773.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113773>
- [34]: A. Pandey, B. Singh, C.Verma, E.E. Ebenso; *Medium, RSC Adv.* 7 (2017) 47148-47163.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra08887f>
- [35]: S. Nabatipour, S. Mohammadi, A. Mohammadi; *J. Mol. Struct.* 1217 (2020) 1-20.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128367>
- [36]: I. Arshad, A. Saeed, A.P. Channar, A.S. Shehzadi, N.M. Ahmed, M. Siddiq; *RSC Advances.* 10 (2020) 4499-4511.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra06443e>
- [37]: Y.L. Lv, F.Y. Kong, L. Zhou, Y.X. Hu, Q. Wang, Y.Q. Wang, X. Li; *J. Mol. Struct.* 1228 (2021) 129746.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129746>
- [38]: H. M. Abd El-Lateef, A.M. Abu-Dief, M.A.A. Mohamed; *J. Mol. Struct.* 1130 (2017) 522-542.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.078>
- [39]: X.D. Jin, H. Wang, X.K. Xie, J.Y. Sun, H.M. Liang; *J. Coord. Chem.* 72 (14) (2019) 1-15.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1655643>
- [40]: T. Vadivel, M. Dhamodaran, S. Kulathooran, S. Kavitha, K. Amirthaganesan, S. Chandrasekaran, S. Ilayaraja, S. Senguttuvan; *Carbohydr. Res.* 487 (2020) 1-10.  
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.107878>
- [41]: K.F. Gey; *British Medical Bulletin.* 49 (1993) 679-699.  
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.bmb.a072640>

[42]: M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncola, M.T.D. Cronin, M. Mazura, J. Telser; *Inter. J. Biochem. Cell. Biol.* 39 (2007) 44-84.

<https://doi.org/10.1016/j.biocel.2006.07.001>

[43]: F. Sonmez, Z. Gunesli, B.Z. Kurt, I. Gazioglu, D. Avci, M. Kucukislamoglu; *Mol. Div.* 23 (2019) 829-844.

<https://doi.org/10.1007/s11030-018-09910-7>

[44]: M. Taha, N.H. Ismail, W. Jamil, H. Rashwan, S.M. Kashif, A.A. Sain, M.I. Adenan, E. Anouar, M. Ali, F. Rahim, K.M. Khan; *J. Med. Chem.* 84 (2014) 731-738.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.07.078>

[45]: Y.Z. Tang, Z.Q. Liu; *Cell. Biochem. Funct.* 26 (2008) 185-191.

<https://doi.org/10.1002/cbf.1426>

[46]: Ö. Özdemir; *J. Photochem. Photobiol. A.* 380 (2019) 1-13.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111868>

[47]: Ö. Özdemir; *J. Photochem. Photobiol. A.* 392 (2020) 112356.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112356>

[48]: T.K. Bakir, J.B. Lawag; *Res. Chem. Intermed.* 46 (2020) 2541-2557.

<https://doi.org/10.1007/s11164-020-04105-y>

[49]: A.G. Erturk; *J. Mol. Struct.* 1202 (2020) 127299.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127299>

[50]: A. Boussadia, A. Beghidja, L. Gali, C. Beghidja, M. Elhabiri, P. Rabu, G. Rogez; *Inorganica Chim. Acta.* 508 (2020) 1-13.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119656>

[51]: G. Bora, D. Gogoi, S. Saikia, A. Pareek, J.G. Handique; *J. Chem. Sci.* 131 (68) (2019) 1-9.

<https://doi.org/10.1007/s12039-019-1645-2>

**CHAPITRE II**  
**METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS**  
**OPERATOIRES**

## II. METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES

Dans ce chapitre nous présentons les différentes méthodes et techniques expérimentales d'analyse physico-chimiques, chimique et électrochimiques utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge (IR), l'ultraviolet visible (UV-vis), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffraction des rayons X (DRX), la gravimétrie, l'évaluation de l'activité antioxydante, la voltampérométrie cyclique (VC), la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Nous donnons également les produits chimiques (solvants et réactifs) et la composition de l'acier au carbone utilisé.

### II.1 Techniques et méthodes d'étude

#### II.1.1 Techniques physicochimiques d'analyses utilisées

##### II.1.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La CCM est une méthode d'analyse qui permet de suivre l'évolution d'un milieu réactionnel ou de tester la pureté de composés organiques. Cette méthode repose principalement sur des phénomènes d'absorption et permet d'identifier les constituants d'un mélange. Les constituants d'un mélange homogène sont séparés par entraînement au moyen d'un solvant (nommé éluant ou phase mobile) sur un support (nommé phase fixe ou stationnaire).

##### II.1.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Elle est basée sur l'absorption de photons très peu énergétiques permettant de modifier l'énergie de vibration fondamentale des molécules. C'est une méthode de caractérisation fonctionnelle rapide et sensible. Le spectre infrarouge électromagnétique est divisée en trois régions: le proche ( $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), le moyen ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain ( $<400 \text{ cm}^{-1}$ ). Les molécules organiques sont capables d'absorber un rayonnement infrarouge entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

##### II.1.1.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolet visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolet visible est une méthode mettant en jeu des phénomènes d'échanges entre la matière et un rayonnement électronique. Il peut s'agir d'absorption ou d'émission de la lumière et peuvent être dans la partie visible du spectre ou

en dehors. Ces échanges mettent en jeu des niveaux d'énergies bien définis de la matière et donc sa quantification. Par absorption d'un photon ayant une énergie propre la molécule est portée dans divers états excités, le niveau propre d'énergie la plus basse s'appelle l'état fondamentale. Le domaine UV-visible s'étend de 800 à 10 nm.

- Visible: 800 - 400 nm.

- Proche-UV: 400 - 200 nm

- UV-lointain: 200 - 10 nm.

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

Cette méthode exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains atomes (ou noyaux) dont le proton ( $^1\text{H}$ ), le carbone ( $^{13}\text{C}$ ) ou encore le phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) ou d'autres atomes. La RMN  $^1\text{H}$  et la RMN  $^{13}\text{C}$  sont les applications les plus importantes en chimie organique. La RMN est une technique d'analyse chimique très utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la pureté d'un échantillon.

#### **II.1.1.5. Point de fusion**

Il dépend de la disposition des molécules dans un solide. Plus le réseau est compact, plus il faut d'énergie pour le briser et faire fondre le composé. La détermination du point de fusion caractéristique d'un composé permet de s'assurer de sa pureté.

#### **II.1.1.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)**

La microscopie à balayage électronique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

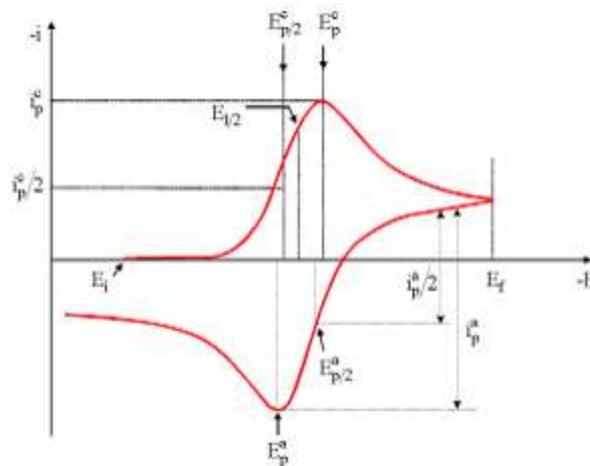
### II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'ondes produites par les transitions électroniques impliquant les électrons dans les orbitales voisines du noyau de l'atome. Lorsque les rayons frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin avec un angle, une certaine quantité des rayons est diffusée.

### II.1.3. Méthodes électrochimiques utilisées

#### II.1.3.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une méthode électrochimique d'analyse très efficace pour la caractérisation et l'étude de la cinétique des réactions de transfert de charge. Elle permet d'identifier les espèces électroactives intermédiaires, et de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique. Elle consiste à imposer un signal en potentiel avec une vitesse de balayage constante, et à enregistrer la densité du courant en fonction du potentiel ( $i = f(E)$ ) (Figure II.1) [1, 2].



**Figure II.1:** Allure générale du voltampérogramme cyclique sur électrode solide.

Où :

$i_p^c, i_p^a$ : Densités des courants des pics respectivement cathodique et anodique.

$E_p^c, E_p^a$ : Potentiels des pics cathodique et anodique.

$E_{p/2}^c, E_{p/2}^a$ : Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

### II.1.3.1.a. Cinétique de transfert de charge

#### 1- Système réversible (rapide)

Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) le courant de pic pour un couple réversible à 25°C, est donné par l'équation de Randles-Sevcik:

$$I_p = \pm(2.69 \times 10^5)n^{\frac{3}{2}}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (1)$$

Où :

$I_p$ : Intensité du courant de pic (A)

n: Nombre d'électrons transférés

A: Surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>)

C: Concentration (mol.cm<sup>-3</sup>)

v: Vitesse de balayage (V/s)

D: Coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

La différence de potentiel des pics anodique et cathodique est:

$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n}(V) \quad (2)$$

Les potentiels des pics ne changent pas en fonction de la vitesse de balayage.

Le rapport des courants des pics est égal à un ( $I_{pa}/I_{pc}=1$ ) pour toutes vitesses de balayage.

#### 2- Système quasi-réversible (semi-rapide)

Pour les systèmes quasi-réversibles le courant est contrôlé par le transfert de charge et le transport de masse. Il est donné par l'équation:

$$I_p = (2.99 \times 10^5)n^{\frac{3}{2}}AD^{1/2}K_sCv^{1/2} \quad (3)$$

La différence de potentiel des pics anodique et cathodique est  $\Delta E > 0.059/n$  est fonction de la vitesse de balayage des potentiels.

#### 3- Système irréversible (lent)

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

$$I_p = (2.99 \times 10^5)n(\alpha n_a)^{1/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (4)$$

où :

$\alpha$ : Coefficient de transfert

$k_s$ : Constante de vitesse

### II.1.3.1.b. Critères d'analyse des différents systèmes

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\text{Log}(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant et la cinétique de la réaction électrochimique à l'électrode.

\* Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, la réaction est régit uniquement par la 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, le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.

\* 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  $30/nF$  (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.

### II.1.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation nommées droites de Tafel illustrant l'interface métal-solution ont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le tracé des courbes de polarisation (Figure II.2) permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte tels que la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les pentes de tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ).

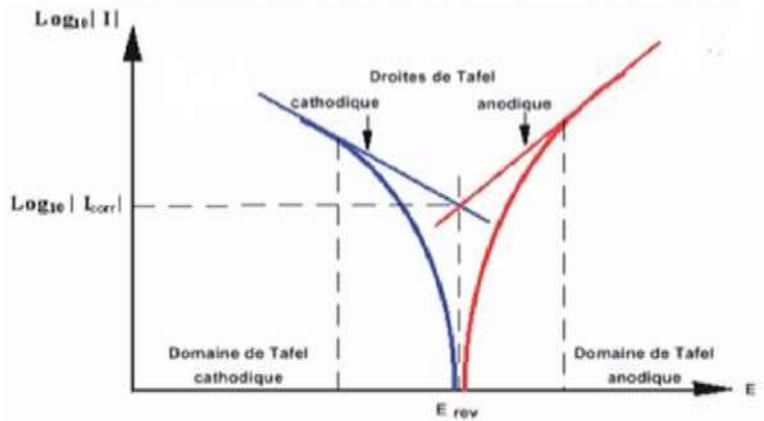


Figure II.2: Représentation schématique d'une courbe courant-potentiel (droites de Tafel)

II.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. L'impédance découle de deux types de tracés, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques de transfert de charge sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes de diffusion, adsorption.... se manifestent aux basses fréquences [3].

\* La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repaire orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences (Figure II.3) [4].

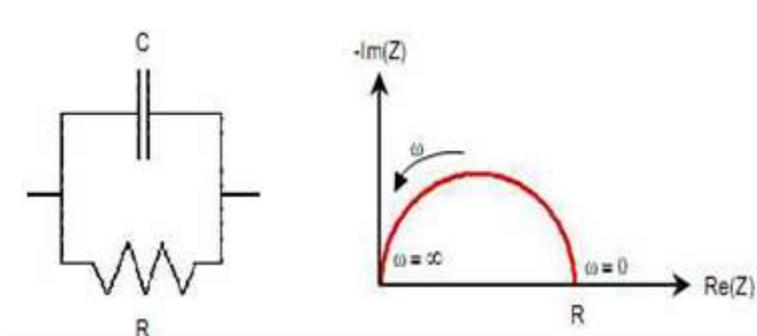


Figure II.3: Schéma représentant le diagramme d'impédance d'un circuit électrique d'une capacité en parallèle avec une résistance

\* La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le logarithme du module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II.4) [4].

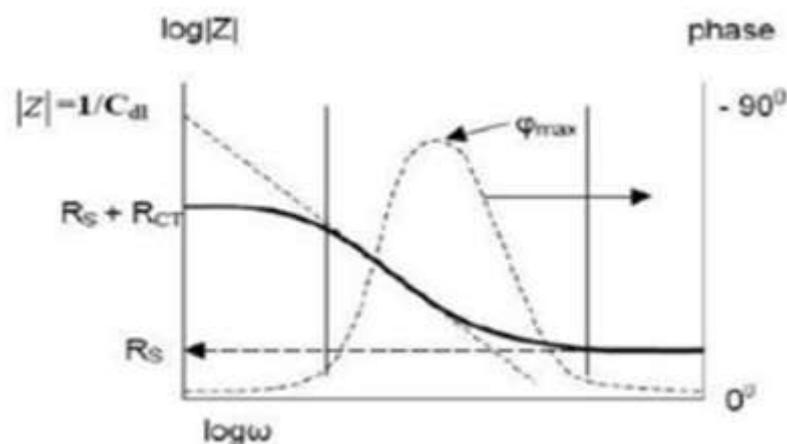


Figure II.4: Diagramme de Bode

#### II.1.4. Gravimétrie (mesure de perte de masse)

Cette méthode basée sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon métallique de surface (s), lorsque celui-ci est immergé pendant le temps (t) dans une solution agressive maintenue à température constante.

#### II.1.5. Etudes théoriques

##### II.1.5.1. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Tous les calculs théoriques et l'optimisation de la géométrie ont été réalisés en utilisant le logiciel Gaussian 6.0, basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), avec une fonction de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) et un ensemble de base 6-31G (d, p) [5, 6]. La phase gazeuse optimisée est utilisée pour calculer les fréquences vibrationnelles théoriques des ligands L et L'. Pour la comparaison entre ces dernières et les fréquences vibrationnelles expérimentales, le facteur de correction (0,9614) est utilisé pour mettre à l'échelle les nombres d'onde théoriques [7]. Les déplacements chimiques de l'RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été calculés par la méthode des orbitales atomiques (DFT-GIAO) [8].

### II.1.5.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

L'étude et la compréhension des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de fer ont été effectuées par les simulations de la dynamique moléculaire (MDS). La simulation des molécules selon les systèmes (Inh/Fe(110)) et (Inh/Fe(110)/30H<sub>2</sub>O) a été réalisée à l'aide du champ de force COMPASS dans une boîte de simulation (39,71 × 39,71 × 23,10 Å) utilisé par le logiciel matériel studio.

## II.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires

### II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La pureté des ligands synthétisés a été contrôlée par la CCM en utilisant des plaques en gel de silice. La révélation des produits a été utilisée avec une lampe UV, model Fischer. L'éluant utilisé est le dichlorométhane/méthanol.

### II.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des ligands L et L'ont été enregistrés dans un domaine de fréquence allant de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Les analyses ont été effectuées en phase solide à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer 1000-FT-IR, avec des pastilles de bromure de potassium (KBr).

### II.2.3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des ligands ont été enregistrés entre 250 et 850 nm à l'aide d'un spectrophotomètre U-650 JASCO. La cellule employée dans cette étude est en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les solvants utilisés sont le diméthylformamide (DMF) et l'acide chlorhydrique (HCl).

### II.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie de résonance magnétique nucléaire type Bruker Avance 400, sur des échantillons solides en utilisant le DMSO<sub>d6</sub> comme solvant.

### II.2.5. Point de fusion

Les mesures des points de fusion ont été effectuées à l'aide d'un Banc Koefler 7779 à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

### II.2.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)

La morphologie de la surface de chaque spécimen a été étudiée après immersion pendant deux mois dans les différentes solutions à l'aide d'un microscope JEOL Neoscope JCM-5000.

### II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour identifier et confirmer la structure du composé synthétisé nous avons réalisé l'analyse DRX monocristalline. Les données de diffraction ont été recueillies à 150(2) K sur un diffractomètre à photons Bruker D8 Venture en utilisant un rayonnement MoKa monochromé graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant les programmes SHELXL-2015 et SHELXL-2017 [9]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés anisotropiquement mais les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions géométriques sans raffinement.

### II.2.8. Mesure électrochimique

Le montage utilisé dans notre travail pour les études électrochimiques est constitué d'une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes liée à un Potentiostat/Galvanostat de type Radiomètre Analytique PGZ 301 contrôlé par un ordinateur (logiciel voltamaster4) (Schéma II.1).

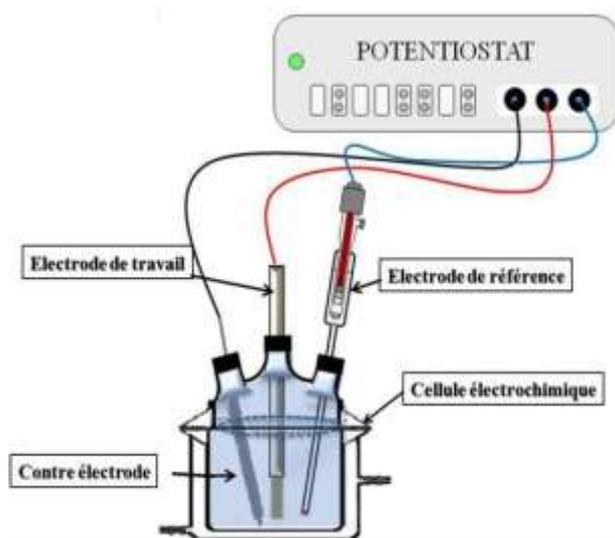


Schéma II.1: Montage électrochimique.

### II.2.8.1. Voltampérométrie cyclique

Les mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans une cellule cylindrique en verre pyrex à double-enveloppe équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes: carbone vitreux de surface  $s = 7 \text{ mm}^2$  comme électrode de travail, plaque de platine ( $s = 50 \text{ mm}^2$ ) comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (Schéma II.1). Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Le DMF a été utilisé comme solvant et le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) 0.1 M comme électrolyte support. Les voltamogrammes ont été enregistrés dans un domaine de potentiel de +1600 à -2000 mV/ECS, sous atmosphère d'azote et à une vitesse de balayage allant de 25 mV/s à 100 mV/s. Le système ferrocène/ferrocénium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) a été utilisé comme un standard international.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le piégeage du radical superoxyde d'oxygène a été étudié avec une certaine modification [10]. La solution électrolytique (DMF,  $\text{LiClO}_4$  0,1 M) était saturée en  $\text{O}_2$  pendant 15 min. La vitesse de balayage était de 100 mV/s et le domaine de potentiel de 800 à -1500 mV/SCE. L'échantillon testé et le standard ont été ajoutés avec augmentation progressive de la concentration. Le pourcentage d'élimination des radicaux superoxydes a été déterminé à l'aide de la formule suivante:

$$APRO_2^{\bullet-} (\%) = \frac{(i_{pa}^0 - i_{pa})}{i_{pa}^0} \times 100 \quad (5)$$

où  $i_{pa}^0$  et  $i_{pa}$  sont les densités de courant anodiques sans et avec les échantillons testés.

La constante de liaison ( $K_b$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) ont été calculées à l'aide des équations suivantes [11]:

$$\log\left(\frac{1}{C_{test}}\right) = \log K_b + \log\left(\frac{i_{pa}}{(i_{pa}^0 - i_{pa})}\right) \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (C_s \times K_b) \quad (7)$$

Où :

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

Cs: Concentration du solvant DMF = 12,78 M

### II.2.8.2. Courbes de polarisation

Le même montage a été utilisé dans l'étude de l'inhibition de la corrosion mais avec des électrodes différentes.

- Electrode de travail: Acier au carbone X48 ( $s = 0.28 \text{ cm}^2$ )
- Electrode auxiliaire: Carbone graphite ( $s = 4.05 \text{ cm}^2$ )
- Electrode de référence: Electrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl).

La préparation de la surface de l'électrode de travail comporte une abrasion mécanique successive à l'aide de papiers abrasif à différentes granulométries (600, 800, 1000, 1200, 2500) pour éliminer les impuretés qui sont liées à la surface de l'acier et pour que la surface devient très lisse, suivie d'un rinçage à l'eau bidistillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis séchage avant l'immersion.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel allant de -700 à -300 mV/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 1 mV/s à température de 25 °C.

Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 min.

### II.2.8.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

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

### II.2.9. Mesures de perte de masse (gravimétrie)

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 10 ml. Le volume de l'électrolyte HCl 1 M est de 8 ml. Les échantillons d'acier au carbone X48 sont de forme cylindrique de surface ( $s = 5.71 \text{ cm}^2$ ). Ils sont immergés en position inclinée, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide d'un papier abrasif, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage sous un flux d'air, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte.

## II.2.10. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

### II.2.10.1. Test du radical 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl (DPPH)

Le test du radical DPPH est l'une des méthodes les plus connues et relativement rapides, utilisée pour mesurer la capacité des antioxydants à inhiber les radicaux libres. Dans ce cas, l'activité de piégeage des radicaux libres des échantillons testés L et L' et Hydroxytoluènebutylé (BHT) a été évaluée selon la méthode rapportée dans la littérature avec des modifications [12]. Nous avons ajouté 500 µl de solution DPPH à 250 µl solution des échantillons testés L, L' et BHT à différentes concentrations dans l'éthanol absolu. Ces dernières ont été incubées pendant 30 min à température ambiante. Les valeurs d'absorbance ont été mesurées à 517 nm. La valeur de concentration d'inhibition (IC<sub>50</sub>) des échantillons testés L, L' et du BHT, est la concentration nécessaire de l'échantillon testé pour inhiber 50 % du radical libre. Elle a été calculée à l'aide de l'analyse de régression linéaire. Le pourcentage d'effet de piégeage du DPPH a été calculé en utilisant l'équation suivante [13]:

$$\text{inhibition}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (8)$$

où:

A<sub>0</sub>: Absorbance du contrôle (solution DPPH)

A<sub>1</sub>: Absorbance des échantillons testés (solution DPPH avec échantillon ou standard testé)

### II.2.10.2. Test du radical l'acide 2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6sulphonique) (ABTS)

Le test ABTS a le même principe que le test de DPPH. L'activité de piégeage des radicaux libres ABTS des échantillons testés L, L' et du standard BHT a été étudiée en utilisant la méthode décrite dans la littérature [14]. L'ABTS 7 mM a été dissous dans l'eau avec du persulfate de potassium 2.45 mM. Le mélange a été conservé dans l'obscurité pendant 16 heures à température ambiante avant l'utilisation. La solution ABTS a été diluée avec du méthanol jusqu'à une absorbance de 0,700 ± 0,002. Une quantité de 50 µl de solution des échantillons testés à différentes concentrations a été ajoutée à 1 ml de solution ABTS et incubée pendant 15 min à température ambiante. L'absorbance a été enregistrée à 743 nm. Les résultats de l'IC<sub>50</sub> et du pourcentage d'effet de piégeage ABTS ont été obtenus avec la même méthode utilisée pour l'activité de piégeage des radicaux DPPH.

### II.2.10.3. Test du radical hydroxyle

L'activité de piégeage des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) a été mesurée selon la méthode décrite dans la littérature [15]. Cent microlitres des échantillons testés L, L' et du standard (acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )) à différentes concentrations ont été ajoutés au mélange réactionnel de 500  $\mu\text{l}$  de  $\text{FeSO}_4$ , 350  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 150  $\mu\text{l}$  d'acide salicylique ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ). Ensuite, le mélange a été agité et incubé pendant 60 minutes à 37 °C. L'absorbance du mélange a été mesurée à 562 nm. Le pourcentage d'inhibition a été calculé à l'aide de la formule:

$$\text{inhibition OH}^\bullet(\%) = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100 \quad (9)$$

Où :

$A_c$ : Absorbance de l'échantillon de contrôle (mélange réactionnel avec de l'eau)

$A_s$ : Absorbance des échantillons testés (mélange réactionnel avec les échantillons ou testés).

### II.2.10.4. Test du pouvoir réducteur

Le test du pouvoir réducteur est basé sur la capacité des composés testés à réduire le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Le pouvoir réducteur a été évalué selon la méthode décrite dans la littérature [16] comme suit : Cent microlitres de l'échantillon testé (L ou L') à différentes concentrations ont été mélangés avec 100  $\mu\text{l}$  de la solution tampon de phosphate (pH = 6,6) et de ferricyanure de potassium [ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ]. Le mélange a été incubé pendant 20 minutes à 50 °C, puis 250  $\mu\text{l}$  d'acide trichloroacétique ont été ajoutés au mélange et centrifugés pendant 10 minutes à 3000 tours par minute. Puis, 250  $\mu\text{l}$  du mélange ont été ajoutés à 250  $\mu\text{l}$  d'eau et 500  $\mu\text{l}$  de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ). L'absorbance a été mesurée à 700 nm.

Le BHT a été utilisé comme standard. La concentration efficace ( $\text{EC}_{50}$ ) a été calculée à partir du graphe d'absorbance par rapport à la concentration de l'échantillon.

### II.2.10.5. Test de blanchissement du $\beta$ - carotène

Pour évaluer l'activité antioxydant des échantillons testés nous avons utilisé le système  $\beta$ -carotène-acide linoléique selon la méthode décrite par A. Dapkevicius et coll. [17]. Une solution de  $\beta$ -carotène (0,5 mg) dans 1 ml de chloroforme a été ajoutée à 25  $\mu\text{l}$  d'acide linoléique et 200 mg de monopalmitate de polyoxyéthylène sorbitane (tween 40). Dans l'évaporateur rotatif, le chloroforme a été évaporé à 40 °C, puis 100 ml d'eau distillée saturée

avec de l'oxygène ont été ajoutés au mélange. 2.5 ml du mélange ont été ajoutés à 0.35 ml des échantillons testés ou des standards positif (BHT) et négatifs (eau, éthanol) (2 mg/ml) préparé dans une solution méthanolique. L'absorbance a été déterminée à des temps différents (0, 2, 4, 6 et 24 h) à 490 nm. Les activités antioxydants relatives ont été calculées selon la formule suivante:

$$AA(\%) = \frac{\text{absorbance de l'échantillon}}{\text{absorbance du BHT}} \times 100 \quad (10)$$

Toutes les expériences ont été réalisées en triple. Les résultats ont été rapportés en calculant la moyenne  $\pm$  écart type de trois expériences.

## II.2.11. Conditions opératoires

### II.2.11.1. Réactifs, solvants et matériau utilisés

#### II.2.11.1.a. Réactifs et solvants utilisés

Les produits et les solvants utilisés dans notre étude sont:

- 2,4-diaminotoluène ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ ) 98 %, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ) 98 %, 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ) 99 %, Perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), Ferrocène ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), L'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (ABTS), Hydroxytoluène butylé (BHT), Persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), Sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4$ ), Acide salicylique ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ), Ferricyanure de potassium ( $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$ ), Chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ), Acide trichloracétique (TCA), Monopalmitate de polyoxyéthylène sorbitane (Tween 40),  $\beta$ - carotène et Acide linoléique ( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ).

- Dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Diméthylformamide ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ), Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), Acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), Acide chlorhydrique (HCl), Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ).

Tous les composés chimiques et solvants ont été achetés auprès de Merck, Sigma-Aldrich, et Fluka et ont été utilisés sans autre purification.

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1 M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37 % avec l'eau bidistillée.

Les concentrations utilisées pour les inhibiteurs sont comprise entre  $5.10^{-5}$  et  $5.10^{-2}$  M.

**II.2.11.1.b. Matériau utilisé**

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone X48 dont la composition chimique (%) est donnée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Composition chimique de l'acier au carbone X48.

| Eléments                 | C         | S       | Mn        | P       | Si       |
|--------------------------|-----------|---------|-----------|---------|----------|
| Pourcentage massique (%) | 0,42-0,50 | ≤ 0,050 | 0,60-0,90 | ≤ 0,040 | 0,40 max |

## Références

- [1]: J. Besson; Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing. (1984).
- [2]: A.J. Bard, L.R. Faulkner; "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris. (1983).
- [3]: C. Gabrielli; Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur PE2210. (1987).
- [4]: O. Lavigne; Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux: Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs, thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2009).
- [5]: A.D. Becke; J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [6]: C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; Phys. Rev. 37 (1988) 785-789.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [7]: D.C. Young; Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [8]: S.K. Wolff, T. Ziegler; J. Chem. Phys. 109 (1988) 895-905.  
<https://doi.org/10.1063/1.476630>
- [9]: A.V. Nemtareva, V.F. Mironova, R.R. Fayzullina, I.A. Litvinova, R.Z. Musina; Russ. J. Gen. Chem. 88 (2018) 2290-2295.  
<https://doi.org/10.1134/s1070363218110075>
- [10]: C. Le Bourvellec, D. Hauchard, A. Darchen, J.L. Burgot, M.L. Abasq; Talanta. 75 (2008) 1098-1103.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.01.007>
- [11]: S. Ahmed, F. Shakeel; Czech J. Food. Sci. 30 (2012) 153-163.  
<https://doi.org/10.17221/447/2010-CJFS>
- [12]: A.J. Muhammad, D. Ahmed, S. Yousuf, N. Tabassum, M.T. Qamar; Heliyon. 5 (2019) e01758. 1-8.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01758>
- [13]: T.C. Shekhar, G. Anju; American Journal of Ethnomedicine. 1(4) (2014) 244-249.  
<http://doi=10.1.1.678.4869&rep=rep1&type=pdf>

[14]: R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggeente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice-Evans; *Biol. Med.* 26 (1999) 1231-1237.

[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)

[15]: B.T. Aluko, O.I. Oloyede, A.J. Afolayan; *J. biol. Sci.* 16 (2013) 22-30.

<https://doi.org/10.3923/pjbs.2013.22.30>

[16]: I.C.F.R. Ferreira, P. Baptista, M. Vilas-Boas, L. Barros; *Food Chem.* 100 (2007) 1511-1516. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.043>

[17]: A. Dapkevicius, R. Venskutonis, T.A. Van Beek, J.P.H. Linssen; *J. Sci. Food. Agric.* 77 (1998) 140-146.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199805\)77:1<140::AID-JSFA18>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199805)77:1<140::AID-JSFA18>3.0.CO;2-K)

**CHAPITRE III**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE**

**DEUX LIGANDS BASES DE SCHIFF**

### III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS BASES DE SCHIFF

Ce chapitre est consacré à la description du mode opératoire de la synthèse de deux nouveaux ligands bases de Schiff le 2,2'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène)) bis(4-méthoxyphénol) (L) et le 6,6'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène)bis(azanylylidène)) bis (méthanylylidène))bis(4-méthoxy phénol) (L') et leur caractérisation. Les méthodes spectroscopiques classiques utilisées pour identifier les composés synthétisés sont la spectrophotométrie d'absorption ultra violet-visible (UV-Vis), la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) qui n'a été utilisée que pour le ligand L.

#### III.1. Synthèse de deux nouveaux ligands bases de Schiff L et L'

Généralement une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone). Dans le processus de synthèse la liaison du carbonyle ou de l'aldéhyde  $\text{C}=\text{O}$  est remplacée par  $\text{C}=\text{N}$  avec élimination d'une molécule d'eau.

Selon le mode opératoire mentionné [1, 2], nous avons synthétisé et caractérisé deux nouvelles bases de Schiff L et L'.

##### III.1.1. Synthèse du 2,2'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis (azanylylidène)) bis (méthanylylidène)) bis (4-méthoxyphénol) (L)

Nous avons préparé la base de Schiff en mélangeant une solution méthanolique de 15 ml d'une amine aromatique le 2,4-diaminotoluène (3 mmol, 0.3665 g) avec un aldéhyde le 2-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde (6 mmol, 0.9129 g) dilué dans le méthanol (Schéma III.1). Le mélange a été chauffé à reflux sous agitation et atmosphère d'azote pendant deux heures à 60 °C. Le produit obtenu sous forme de précipité solide de couleur orange est filtré et lavé plusieurs fois par le méthanol et le diéthyléther. Le ligand L est obtenu avec un rendement de 85 % et a une température de fusion de 94 °C. Ce composé a été cristallisé dans le méthanol/acétone avec un rapport stœchiométrique 2/5 et après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante, des monocristaux ont été formés et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

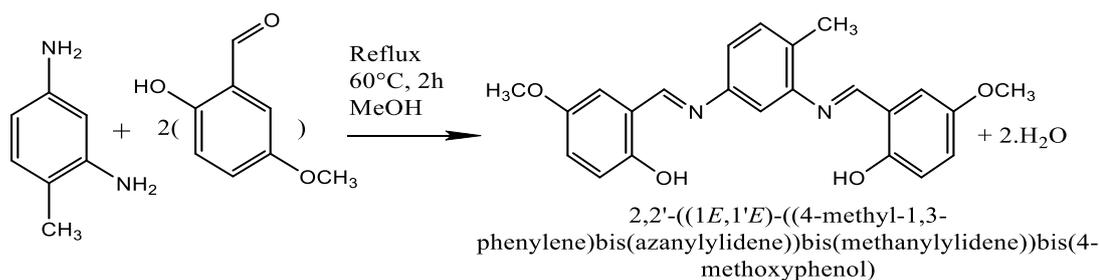


Schéma III.1: Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L

### III.1.2. Synthèse du 6,6'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis (azanylylidène)) bis (méthanylylidène)) bis (4-méthoxyphénol) (L')

De la même façon précédente, nous avons préparé le 6, 6'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1, 3-phénylène) bis (azanylylidène)) bis (méthanylylidène)) bis (4-méthoxyphénol).

Cette réaction consiste à ajouter goutte à goutte une solution du 2-hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde (6 mmol, 0.9129 g) dissoute dans 15 ml du méthanol à 3 mmol (0.3665 g) du 2,4-diaminotoluène dissoute dans 15 ml du méthanol (Schéma III.2). Le mélange est maintenu à reflux pendant 2 heures. Après filtration le précipité obtenu de couleur orange foncé est lavé avec le méthanol et le diéthyléther. La pureté du produit obtenu est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant une plaque de gel de silice comme phase stationnaire et le dichlorométhane/méthanol comme éluant. Le ligand est obtenu avec un rendement de 93 %. Sa température de fusion est de 215 °C.

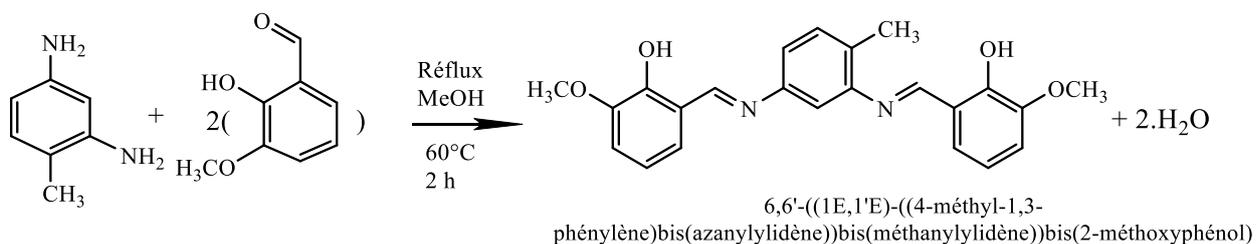
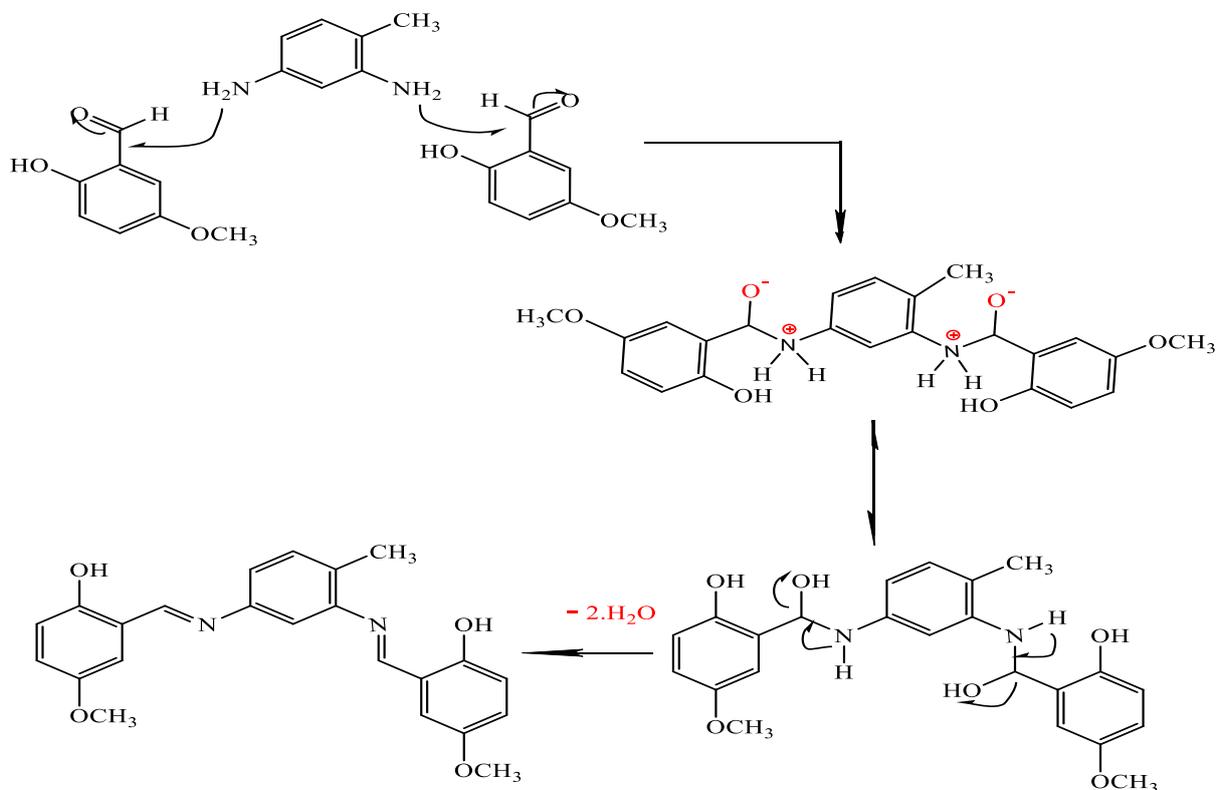


Schéma III.2: Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L'

Le procédé de condensation du 2,4-diaminotoluène, avec le 2-hydroxy-5-méthoxy benzaldéhyde a lieu selon le mécanisme réactionnel suivant (Schéma III.3).



**Schéma III.3:** Mécanisme réactionnel de la base de Schiff L.

Le même mécanisme réactionnel se fait pour l'obtention du deuxième ligand le 6, 6'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène)bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(4-méthoxy phénol).

## III.2. Caractérisation des deux bases de Schiff L et L'

### III.2.1. Caractérisation structurale du ligand L par DRX

Les monocristaux du ligand L ont été obtenus par la méthode d'évaporation lente d'un mélange de solvants (méthanol/acétone). Le monocristal obtenu est sous forme d'aiguilles de couleur orange.

Les données cristallographiques, le raffinement, les paramètres instrumentaux utilisés dans la détermination des cellules unitaires et la collecte de données sont résumés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Données cristallographiques de raffinement et de collecte de L.

|   |   |
|---|---|
| Formule Moléculaire                                       | C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Masse moléculaire (g/mol)                                 | 390.42  |
| Température (K)   | 150(2)  |
| Radiation $\lambda$ , MoK $\alpha$                        | 0.710730 Å  |
| Système cristallin  | Monoclinic  |
| Groupe spatial  | P21/c   |
| a/Å   | 15.2573(7)  |
| b/Å   | 3.8970(2)   |
| c/Å   | 33.0536 (14)  |
| $\beta$ (°)   | 91.800(2)   |
| Volume /Å <sup>3</sup>                                    | 1964.32(16)   |
| Z   | 4   |
| Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )                      | 0.6*0.2*0.14  |
| Couleur du cristal  | Orange  |
| D <sub>calc</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )                   | 1.320   |
| Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )              | 0.084   |
| F (000)   | 842   |
| Réflexions recueillies/ unité                             | 4415/3707   |
| Gamme/indices (h,k,l)                                     | -19,19; -5,4; -42,42  |
| Teta <sub>limit</sub>                                     | 2.6713 ; 27.5654  |
| Nombre de données observées, I > 2 $\sigma$ (I)           | 2678  |
| Nb de variables   | 267   |
| Exactitude de l'ajustement sur F <sup>2</sup>             | 1.032   |
| Plus grand diff. Pic et trou (eÅ <sup>-3</sup> )          | 0.235 et -0.231   |
| R <sub>1</sub> ,wR <sub>2</sub> [I $\geq$ 2 $\sigma$ (I)] | 0.0493, 0.1089  |
| R <sub>1</sub> ,wR <sub>2</sub> (toutes les données)      | 0.0397, 0.1028  |

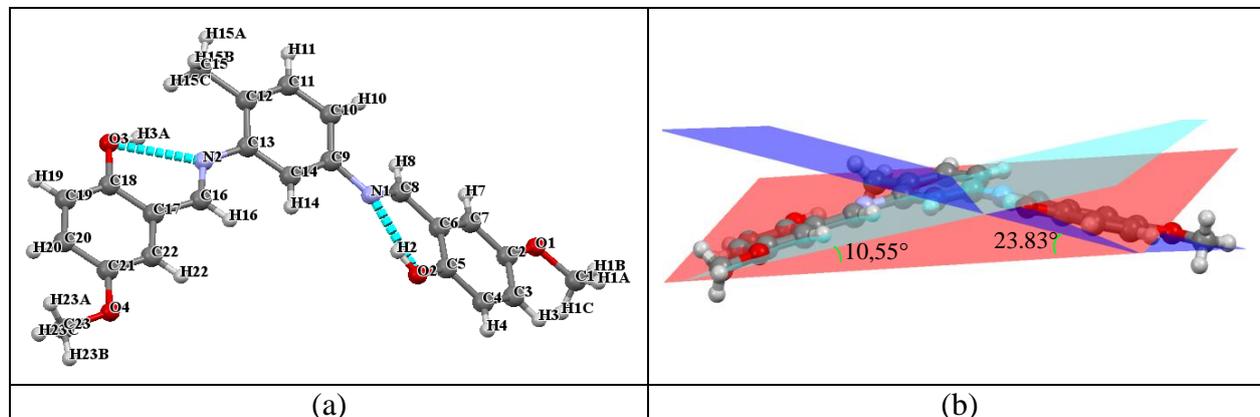
### III.2.1.1. Unité asymétrique

L'unité asymétrique est illustrée à la figure III.1a. Elle présente une molécule du ligand 2, 2'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1, 3-phénylène)bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène)) bis(4-méthoxyphénol) (L). Les courtes liaisons C8-N1 (1,2861 (16) Å), C16-N2 (1,2819 (16) Å) (Tableau III.2) caractérisent les doubles liaisons C=N. Les liaisons C9-N1 et C13-N2 ont respectivement les valeurs 1,4208 (15) Å et 1,4141 (15) Å. Elles sont compatibles avec la liaison simple C-N [3-7]. Ces résultats confirment la formation de la base de Schiff L.

Les angles dièdres entre les trois plans étant égaux à 10,55° et 23,83° (Figure III.1b) indiquent que la molécule n'est pas plane. De plus, les longueurs de liaison C-C et C=C sont corrélent avec les cycles aromatiques. On note que tous les angles dans les cycles aromatiques des phényles de la molécule L sont dans les gammes normales et autour de 120°, montrant l'hybridation sp<sup>2</sup> de tous les atomes de carbone.

Les résultats des calculs par la méthode de différence fonctionnelle théorique (DFT) sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des données expérimentales (Tableau III.2). A titre d'exemple les longueurs de liaison calculées N2-C13 et N2-C16 diffèrent des valeurs

expérimentales de 0,0051, 0,0107 respectivement. De plus, les longueurs de liaison C5-O2 et C18-O3 sont respectivement de 1,3543 (15) et 1,3567 (15) Å. Elles sont parfaitement comparables à la longueur correspondante de 1,3566 (17) Å de N'-[(Z)-2-hydroxy-4-méthoxyphényl]méthylidène]pyridine-3-carbohydrazide [8].



**Figure III.1:** Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du ligand L (a); distorsion de la structure moléculaire (b).

**Tableau III.2:** Valeurs expérimentales et théoriques des longueurs et angles des liaisons

|        | Longueurs de liaison (Å) |        | Angles de liaison (°) |             |        |
|--------|--------------------------|--------|-----------------------|-------------|--------|
|        | Exp                      | Cal    |                       | Exp         | Cal    |
| C2-O1  | 1.3789 (14)              | 1.3712 | O2-C5-C6              | 121.58 (11) | 122.21 |
| C2-O1  | 1.4268 (15)              | 1.4168 | O3-C18-C17            | 122.03 (11) | 122.17 |
| C9-N1  | 1.4208 (15)              | 1.4081 | C21-O4-C23            | 116.34 (10) | 118.07 |
| C8-N1  | 1.2861 (16)              | 1.2927 | N1-C8-C6              | 121.77 (11) | 122.17 |
| C13-N2 | 1.4141(15)               | 1.4090 | N2-C16-C17            | 120.89 (11) | 122.31 |
| C16-N2 | 1.2819 (16)              | 1.2926 | C16-N2-C13            | 123.51 (10) | 121.01 |
| C5-O2  | 1.3543 (15)              | 1.3447 | C8-N1-C9              | 120.17 (11) | 121.21 |
| C18-O3 | 1.3567 (15)              | 1.3451 | C9-C14-C13            | 121.05 (11) | 120.94 |
|        |                          |        | C13-C12-C15           | 120.93 (11) | 120.94 |
|        |                          |        | C2-O1-C1              | 116.15 (10) | 118.02 |

### III.2.1.2. Liaisons hydrogène et réseau 3D

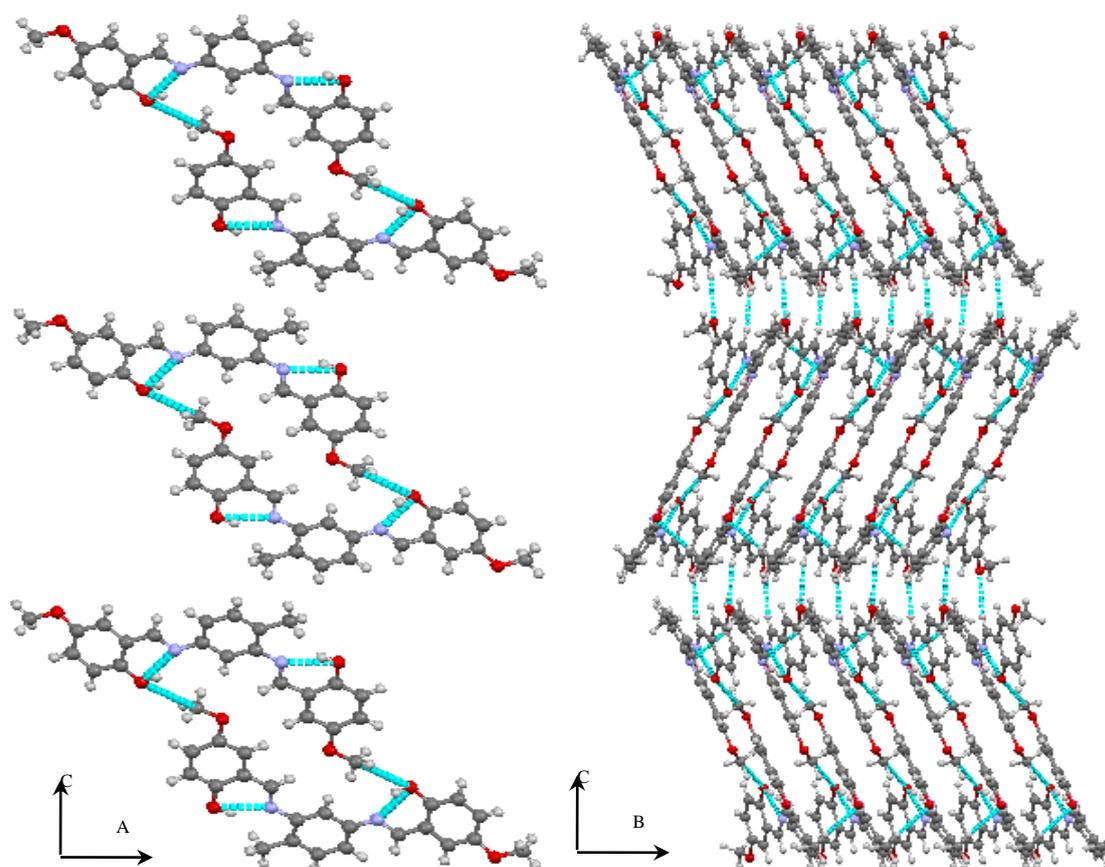
Le réseau 3D est caractérisé par deux liaisons intramoléculaires et deux liaisons intermoléculaires d'hydrogène. Leurs paramètres géométriques caractéristiques et leur code de symétrie sont résumés dans le tableau III.3. Les liaisons intramoléculaires d'hydrogène de type O-H...N sont responsables de la distorsion de la molécule, alors que les liaisons intermoléculaires d'hydrogène de type O-H...C joignent les molécules en dimères (Figure III.2 à gauche). Ces derniers forment un empilement  $\pi$  le long de l'axe b, avec une distance caractéristique d'environ 3,918 Å (Figure III.2 à droite). Les empilements sont déposés à

travers les liaisons hydrogène intermoléculaires C(8)-H<sup>iii</sup>...O(1) couche moléculaire par couche moléculaire qui sont inclinées alternativement à gauche et à droite par un angle de 23° par rapport à l'axe c, formant un réseau 3D complexe.

**Tableau III.3:** Géométrie de liaison d'hydrogène (Å, °).

| D—H...A                      | D—H  | H...A | D...A | D—H...A |
|------------------------------|------|-------|-------|---------|
| O(3)—H...N(2) <sup>i</sup>   | 0.84 | 1.857 | 2.598 | 146.29  |
| O(2)—H...N(1) <sup>i</sup>   | 0.84 | 1.871 | 2.616 | 146.97  |
| O(2)—H...C(23) <sup>ii</sup> | 0.84 | 3.046 | 3.177 | 91.20   |
| C(8)—H...O(1) <sup>iii</sup> | 0.95 | 2.650 | 3.582 | 168.00  |

<sup>i</sup>code de symetrie: (i) x,y,z (ii) 1-x, 2-y, 1-z (iii) -x+2, y-1/2, -z+3/2.



**Figure III.2:** Réseau 3D de L, vue gauche (COA) et vue droite (COB).

### III.2.1.3. Maille élémentaire

La maille cristalline du ligand L est représentée sur la figure III.3. Le cristal est monoclinique avec un groupe d'espace P21/c et les paramètres de la cellule sont  $a = 15,2573$  (7) Å,  $b = 3,8970$  (2) Å,  $c = 33,0536$  (14) Å et  $\beta = 91,800$  (2) ° (Tableau III.1). La maille élémentaire contient quatre unités asymétriques ( $Z = 4$ ).

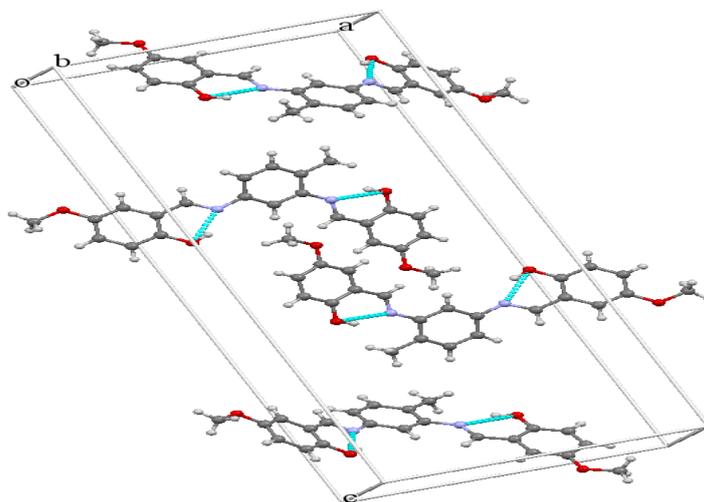
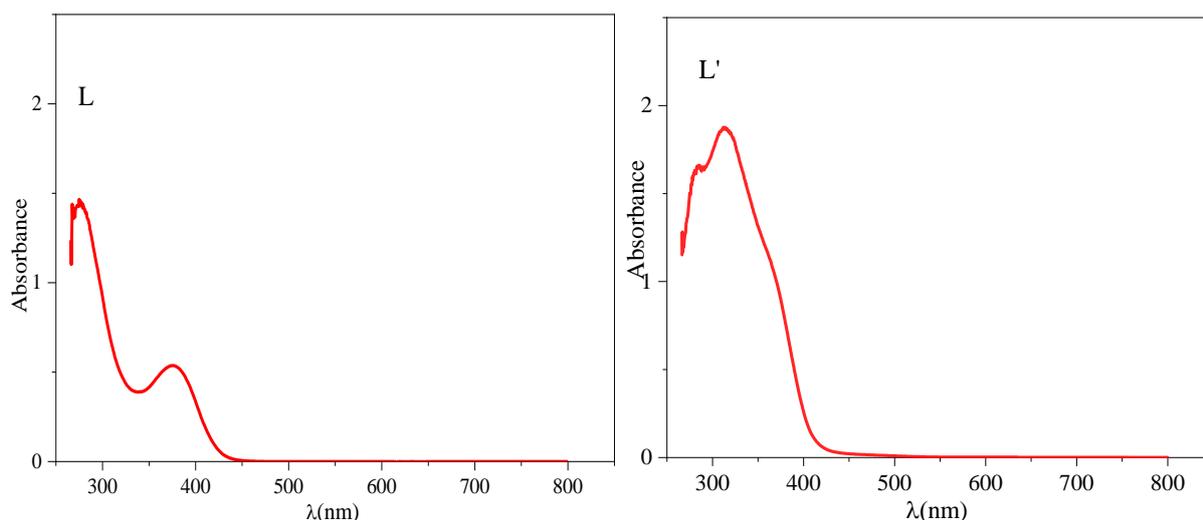


Figure III.3: Maille du ligand L.

## III.2.2. Caractérisation physico-chimiques des deux bases de Schiff L et L'

### III.2.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les spectres électroniques des ligands L et L' ont été enregistrés entre 250 et 800 nm dans le DMF à température ambiante (Figure III.4). Les deux figures III.1 et III.2 illustrent deux bandes d'absorption dans la région ultra violet. La première bande située à 276 nm et 285 nm pour L et L' respectivement est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du noyau aromatique [9], tandis que la deuxième bande se trouvant à 376 nm (L) et 313 nm (L') correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine (C=N) [4, 10].



**Figure III.4:** Spectres UV-visible des ligands L et L'.

### II.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des ligands L et L' ont été enregistrés entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III.5). Les principales bandes d'absorption expérimentales et théoriques des deux ligands L et L' sont rassemblées dans le tableau III.4.

On constate l'apparition des bandes à 1396  $\text{cm}^{-1}$  et 1466  $\text{cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques des vibrations de valence des liaisons aromatiques C=C de L et L' respectivement [11, 12]. Les bandes observées à 1274  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 1246  $\text{cm}^{-1}$  (L') sont dues à  $\nu$  (C-O) [13]. Les deux intenses bandes situées à 1587  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 1607  $\text{cm}^{-1}$  (L') sont attribuées à la vibration d'élongation du groupe imine (C=N) [14]. Ceci confirme la formation des bases de Schiff L et L'. On note aussi la présence des larges bandes vers 3327  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 3440  $\text{cm}^{-1}$  (L') correspondantes à la fonction (OH) associée aux groupements phénoliques [15, 16] ainsi que des bandes observés à 1112  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 1169  $\text{cm}^{-1}$  (L') qui sont attribuées à la déformation du groupe phénolique  $\delta$  (O-H) [13]. La bande d'absorption du groupement méthoxy (OCH<sub>3</sub>) est située à 1040  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 1091  $\text{cm}^{-1}$  (L') [17]. Les vibrations des liaisons C-H aliphatiques sont caractérisées par des bandes de faible intensité à 2969  $\text{cm}^{-1}$  (L) et à 2916  $\text{cm}^{-1}$  (L') [18, 19].

En comparant les valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques des deux ligands L et L', on peut conclure qu'il y a une compatibilité entre elles (Tableau III.4).

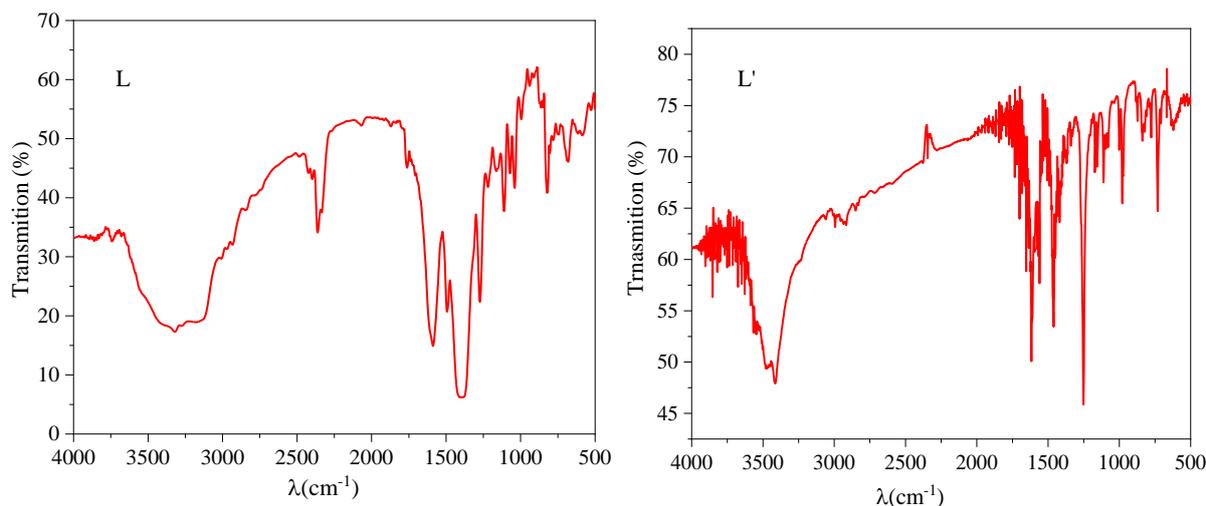


Figure III.5: Spectres IR des ligands L et L'.

Tableau III.4: Principales valeurs expérimentales et théoriques des bandes d'absorption De l' IR des deux ligands L et L'.

|                            | Infra rouge (cm <sup>-1</sup> ) |           |              |           |
|----------------------------|---------------------------------|-----------|--------------|-----------|
|                            | L                               |           | L'           |           |
|                            | Expérimental                    | Théorique | Expérimental | Théorique |
| $\nu$ (C=N)                | 1587                            | 1612      | 1607         | 1569      |
| $\nu$ (C=C)                | 1396                            | 1560      | 1466         | 1458      |
| $\nu$ (O-H)                | 3327                            | 3097      | 3440         | 3218      |
| $\nu$ (C-H)                | 2969                            | 2945      | 2916         | 3120      |
| $\nu$ (O-CH <sub>3</sub> ) | 1040                            | 1040      | 1091         | 1061      |
| $\delta$ (O-H)             | 1112                            | 1159      | 1169         | 1159      |
| $\nu$ (C-O)                | 1274                            | 1255      | 1246         | 1171      |

### II.2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H) et du carbone (RMN <sup>13</sup>C)

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C des ligands L et L' dans DMSO<sub>d6</sub> sont représentés sur les figures III.6 et III.7. Les données expérimentales et théoriques de l'RMN sont rassemblées dans le tableau III.5.

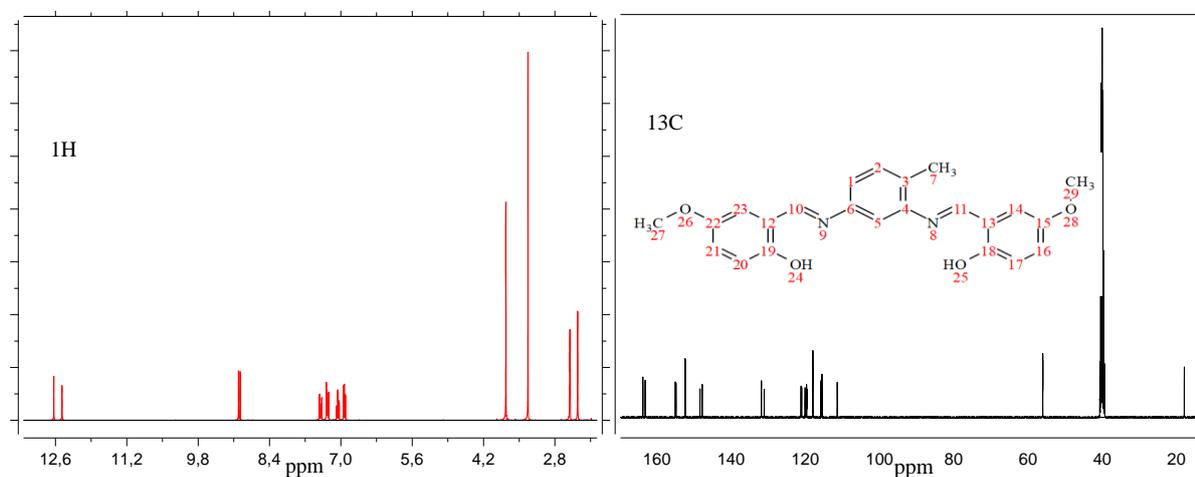
#### \* RMN <sup>1</sup>H des ligands L et L'

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des ligands L et L' montrent deux singulets à 12.47, 12.63 (L) et 13.26, 13.48 (L') correspondants aux protons du groupement phénolique. Les protons du groupe azométhine (CH=N) sont des singulets situés à 8.97, 9.01 (L) et à 9.02, 9.04 (L') confirmant ainsi la formation de la fonction imine [16, 18, 19]. Les protons aromatiques sortent sous forme de multiplets entre 6.91-7.42 (L) et 6.91-7.50 (L') [19]. Les spectres font apparaître des pics à 2.35 (L) et 2.36 (L') attribués aux protons méthyliques (CH<sub>3</sub>) [16]. Les

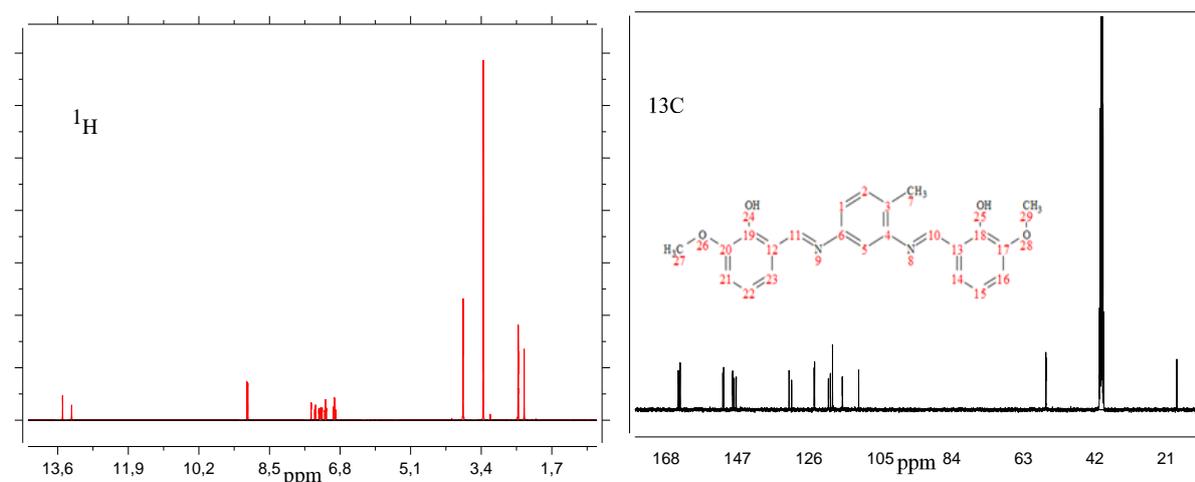
signaux relatifs aux groupes méthoxy ( $\text{OCH}_3$ ) sont observés à 3.76, 3.76 (L) et à 3.83, 3.84 (L') [18].

**\* RMN  $^{13}\text{C}$  des ligands L et L'**

Les deux pics apparaissant à 163.16, 163.77 ppm et 163.86, 164.40 ppm sont attribués aux atomes de carbone iminique respectivement (L: C10, C11 et L': C10, C11) [20]. Les carbones aromatiques des ligands sont observés entre 111.41 et 155.04 ppm (L) et entre 111.40 et 151.35 ppm (L') [10]. Les carbones C27, C29 des groupes méthoxy ( $\text{OCH}_3$ ) sont détectés à 56.02, 56.05 ppm (L) et à 56.37, 56.40 ppm (L') [3, 20]. Tandis que le carbone C7 du méthyle ( $\text{CH}_3$ ) pour L et L' est situé à 17.91 ppm [15].



**Figure III.6:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ligand L



**Figure III.7:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ligand L'

**Tableau III.5:** Valeurs expérimentales et théoriques de l'RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des ligands L et L' dans le  $\text{DMSO-d}_6$ 

|   | L  |                   | L'                |                   |
|---|--|-------------------|-------------------|-------------------|
|   | RMN $^1\text{H}$ : ( $\text{DMSO-d}_6$ , $\delta$ ppm) |                   |                   |                   |
|   | Exp  | Cal               | Exp               | Cal               |
| (s.OH)  | 12.47  | 12.24             | 13.26             | 7.52              |
|   | 12.63  | 12.34             | 13.48             | 7.52              |
| (s.OCH <sub>3</sub> )                                     | 3.76   | 4.16              | 3.83              | 4.69              |
|   | 3.76   | 4.16              | 3.84              | 4.69              |
| (s.C=N)   | 8.97   | 8.54              | 9.02              | 9.23              |
|   | 9.01   | 8.37              | 9.04              | 9.23              |
| (s.CH <sub>3</sub> )                                      | 2.35   | 2.55              | 2.36              | 2.75              |
| Protons aromatiques (H)                                   | 6.91-7.42 (m, 9H)                                      | 6.98-7.61 (m, 9H) | 6.91-7.50 (m, 9H) | 7.32-8.24 (m, 9H) |
| $^{13}\text{C}$ -RMN: ( $\text{DMSO-d}_6$ , $\delta$ ppm) |  |                   |                   |                   |
|   | Exp  | Cal               | Exp               | Cal               |
| (O-CH <sub>3</sub> )                                      | 56.02  | 43.22             | 56.37             | 61.13             |
|   | 56.05  | 43.28             | 56.40             | 61.13             |
| (C=N)   | 163.16   | 148.51            | 163.86            | 162.32            |
|   | 163.78   | 154.58            | 164.40            | 162.98            |
| (CH <sub>3</sub> )  | 17.91  | 10.13             | 17.91             | 26.79             |
| Carbones aromatiques (C)                                  | 111.41-155.04  | 99.95-140.81      | 111.41-150.04     | 115.44-156.64     |

Les spectres RMN confirment la structure des deux ligands. De plus, les valeurs expérimentales de l'RMN sont en bon accord avec les calculs théoriques par DFT.

**Références**

- [1]: R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet; *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 560-572.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2014.994514>
- [2]: S.A. Beyramabadi, B. Esmaeili, A. Gharib, M. Khorsandi-Chenarboo, A. Morsali, M. Khashi, R. Sanavi-Khoshnood; *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 620-628.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.050>
- [3]: H. Ünvera, M. Yıldız, B. Dülger, Ö. Özgend, E. Kendid, T.N. Durlua; *J. Mol. Struct.* 737 (2005) 159-164.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.030>
- [4]: E. Pahonțu, D.C. Ilieș, S. Shova, C. Paraschivescu, M. Badea, A. Gulea, T. Roșu; *Molecules.* 20 (2015) 5771-5792.  
<https://doi.org/10.3390/molecules20045771>
- [5]: A.D. Khalaji, A.N. Chermahini, K. Fejfarova, M. Dusek; *Struct. Chem.* 21 (2010) 153-157.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-009-9554-5>
- [6]: A.D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek, A.N. Chermahini; *J. Chem. Crystallogr.* 42 (2012) 136-140.  
<https://doi.org/10.1007/s10870-011-0214-4>
- [7]: L. Chęcińska, J. Lewkowski, M. Małecka, M. Dziegielewski; *J. Chem. Crystallogr.* 43 (2013) 421-428.  
<https://doi.org/10.1007/s10870-013-0439-5>
- [8]: A.L.A. Kala, N.V. Harohally, S. Naveen, M. Ramegowda, N.K. Lokanath; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 629 (2016) 146-157.  
<https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1107814>
- [9]: Md.R. Hasan, M.A. Hossain, Md.A. Salam, M.N. Uddin; *J. Taibah. Univ. Sci.* 10 (2016) 766-773.  
<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jtusci.2015.11.007>
- [10]: M. Sarıgül, S.E. Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakaş, M. Kurtoglu; *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 520-529.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.016>
- [11]: S.A. Beyramabadi, B. Esmaeili, A. Gharib, M. Khorsandi-Chenarboo, A. Morsali, M. Khashi, R. Sanavi-Khoshnood; *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 620-628.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.050>

[12]: Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L. Toukal, G. Sığircık, R. Bourzami, A. Ourari; Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 7218-7245.

<https://doi.org/10.20964/2018.07.91>

[13]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer; Inorg. Chim. Acta. 321 (2001) 107-115.

[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00511-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00511-4)

[14]: V. Govindaraj, S. Ramanathan; J. Chem. 38 (2014) 521-530.

<https://doi.org/10.3906/kim-1301-83>

[15]: T. Eren, M. Kose, K. Sayin, V. McKee, M. Kurtoglu; J. Mol. Struct. 1065-1066 (2014) 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.02.052>

[16]: I. Jirjees, S.A. Ali, H.A. Mahdi; Int. J. Sci. Eng. Res. 6 (11) (2015) 735-743.

[17]: A. Fatoni, P.L. Hariani, Hermansyah, A. Lesbani; J. Phys. Conf. Series. 1095 (2018)1-9. <https://doi.org/10.1088/1742 6596/1095/1/01200>

[18]: A.E. Şabik, M. Karabörk, G. Ceyhan, M. Tümer, M. Dığrak; Int. J. Inorg. Chem. 2012 (2012) 1-11.

<https://doi.org/10.1155/2012/791219>

[19]: A. Bhowmick, M. Islam, R. Bhowmick, M. Sarkar, A. Shibly, E. Hossain; Am. J. Chem. 9 (1) (2019) 21-25.

<https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20190901.03>

[20]: C. Şenol, Z. Hayvali, H. Dal, T. Hökelek; J. Mol. Struct. 997 (2011) 53-59.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.04.037>

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## IV. RESULTATS DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE, CHIMIQUE ET THEORIQUE DES LIGANDS BASES DE SCHIFF SYNTHETISES L ET L'

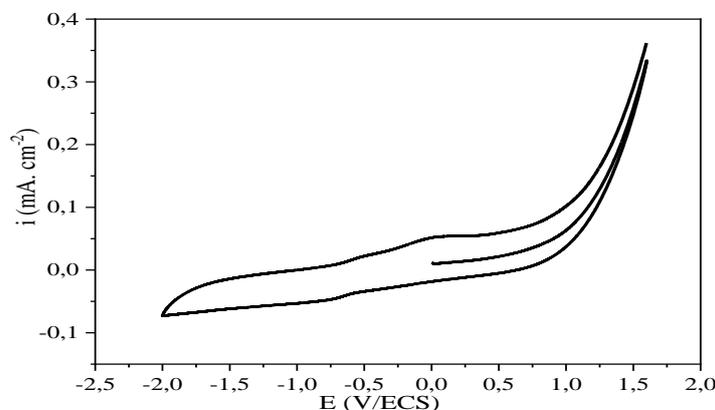
Ce chapitre est consacré d'une part à la présentation des résultats de l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique, polarisation potentiodynamique (courbes de polarisation) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et d'autre part de l'étude chimique par gravimétrie ainsi que l'étude théorique par la méthode de densité fonctionnelle théorique (DFT) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM).

### IV.1 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique des ligands synthétisés L et L'

#### IV.1.1. Etude du comportement électrochimique des ligands L et L'

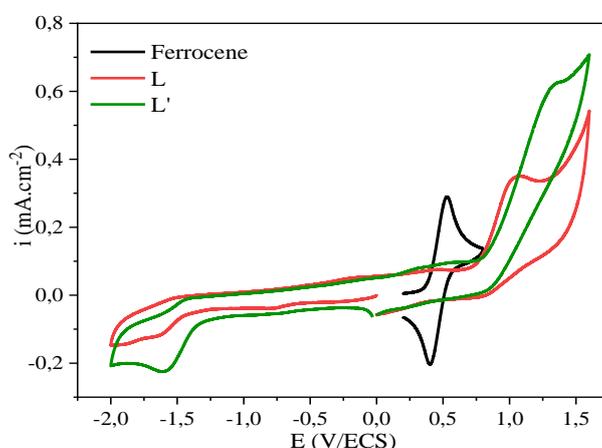
Dans cette partie du travail de recherche effectué, nous présentons le comportement électrochimique des ligands bases de Schiff synthétisés L et L'. L'étude est réalisée par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux en milieu diméthylformamide (DMF) en présence du perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) 0.1 M dans une plage de potentiel allant de +1600 à -2000 mV/ECS. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et balayés avec une vitesse de 50 mV/s.

Le domaine d'électroactivité du milieu de travail est représenté par le voltamogramme cyclique (Figure IV.1). Après 20 mn de barbotage à l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux, nous avons constaté que le côté anodique est limité par le mur de l'oxydation du sel de fond qui se situe à +1600 mV/ECS, alors que, du côté cathodique le mur est à environs -2000 mV/ECS, plus large que le domaine anodique.



**Figure IV.1:** Domaine d'électroactivité du DMF/ $\text{LiClO}_4$  0.1 M après 20 mn de barbotage d'azote entre +1600 et -2000 mV/ECS à 50 mV/s.

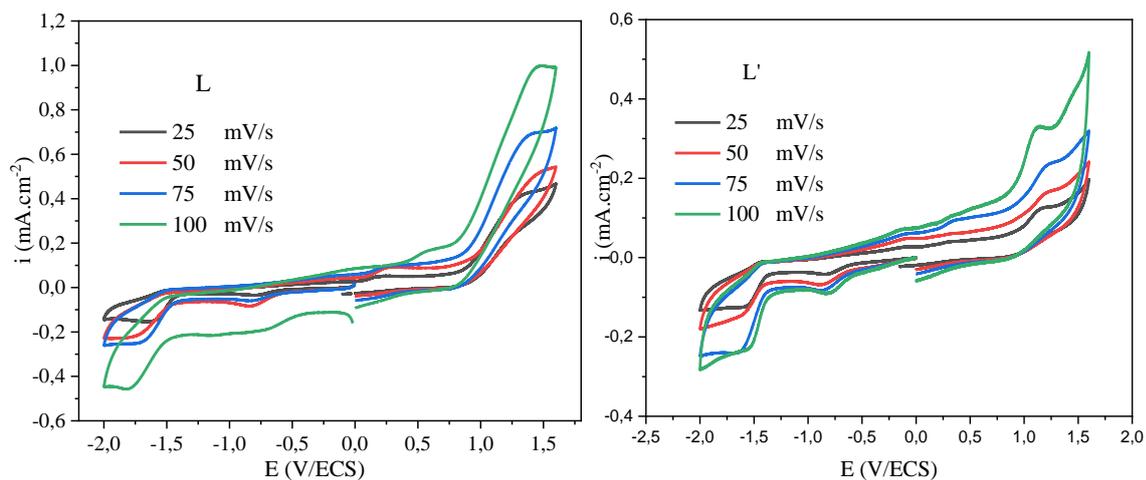
Les voltammogrammes cycliques des ligands L et L' à une concentration de  $2.10^{-3}$  M enregistrés sous atmosphère d'azote montrent l'apparition des pics anodiques à 1.093 V/ECS et 1.348 V/ECS attribués à l'oxydation des groupements phénoliques (OH) des ligands L et L' respectivement [1]. Au balayage cathodique on observe des pics de réduction à -1.708 V/ECS (L) et -1.608 V/ECS (L') relatifs à la réduction du groupement azométhine (C=N) [2, 3]. Le ligand L est plus facilement oxydable que son homologue L' alors qu'ils se réduisent presque aux mêmes potentiels. Le voltammogramme cyclique du Ferrocène possède un processus réversible ( $Ox_{Fc}/Red_{Fc+}$ ) aux potentiels de 0.530/0.396 V/ECS et avec  $E_{1/2}$  égal à 0.460 V/ECS (Figure IV.2). Ceci confirme la fiabilité de notre électrode de référence.



**Figure IV.2:** Voltammogrammes cycliques des ligands L, L' et du ferrocène dans DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s

#### IV.1.1.a. Etude cinétique des processus d'oxydoréduction des ligands L et L'

Dans le but de comprendre le processus mécanistique de l'oxydation anodique et de la réduction cathodique des composés L et L', nous avons étudié l'évolution des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la vitesse de balayage ( $v = 100, 75, 50$  et  $25$  mV/s). On constate que la densité du courant des pics augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage (Figure IV.3).



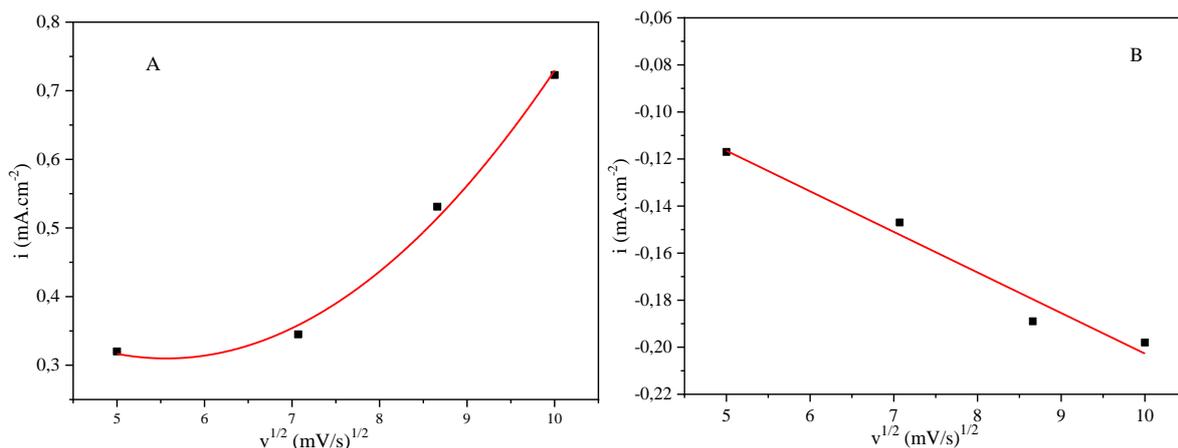
**Figure IV.3:** Voltampérométries cycliques des ligands L et L' ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dans le DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M en fonction de la vitesse de balayage.

Les principales caractéristiques électrochimiques des deux ligands sont regroupées dans le tableau IV.1.

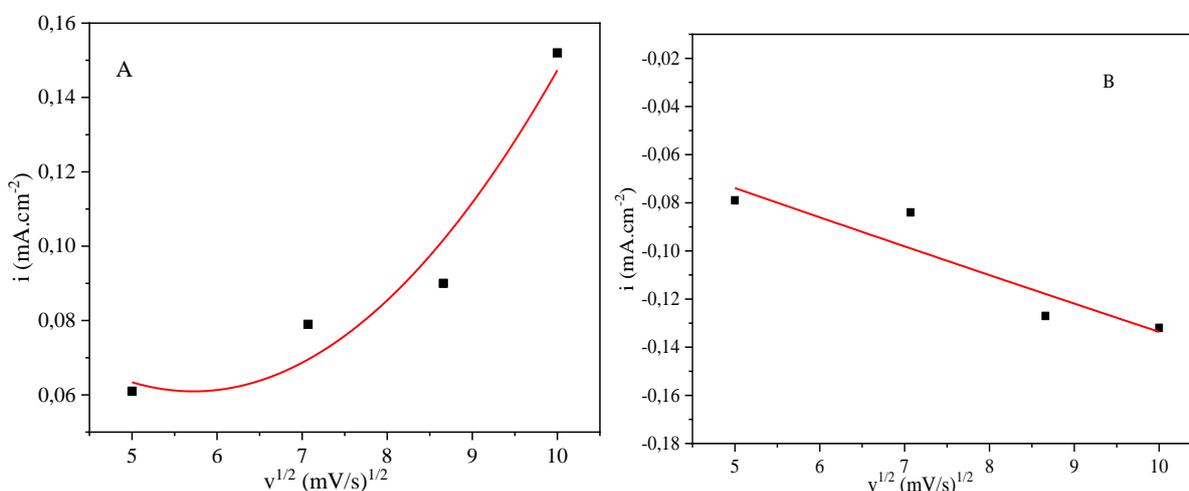
**Tableau IV.1:** Paramètres électrochimiques des ligands L et L' à différentes vitesses de balayage.

|    | v<br>(mV/s) | $v^{1/2}$<br>(mV/s) <sup>1/2</sup> | Log v | $E_{pa}$<br>(V/ECS) | $E_{pc}$<br>(V/ECS) | $E_{1/2}$<br>(V/ECS) | $i_{pa}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_{pc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) |
|----|-------------|------------------------------------|-------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| L  | 25          | 5                                  | 1.39  | 1.365               | -1.610              | -0.122               | 0.320                             | -0.117                            |
|    | 50          | 7.07                               | 1.69  | 1.399               | -1.729              | -0.165               | 0.345                             | -0.147                            |
|    | 75          | 8.66                               | 1.87  | 1.443               | -1.737              | -0.147               | 0.531                             | -0.189                            |
|    | 100         | 10                                 | 2     | 1.487               | -1.817              | -0.168               | 0.723                             | -0.198                            |
| L' | 25          | 5                                  | 1.39  | 1.154               | -1.564              | -0.205               | 0.061                             | -0.079                            |
|    | 50          | 7.07                               | 1.69  | 1.198               | -1.598              | -0.191               | 0.079                             | -0.084                            |
|    | 75          | 8.66                               | 1.87  | 1.233               | -1.651              | -0.209               | 0.090                             | -0.127                            |
|    | 100         | 10                                 | 2     | 1.137               | -1.700              | -0.209               | 0.152                             | -0.132                            |

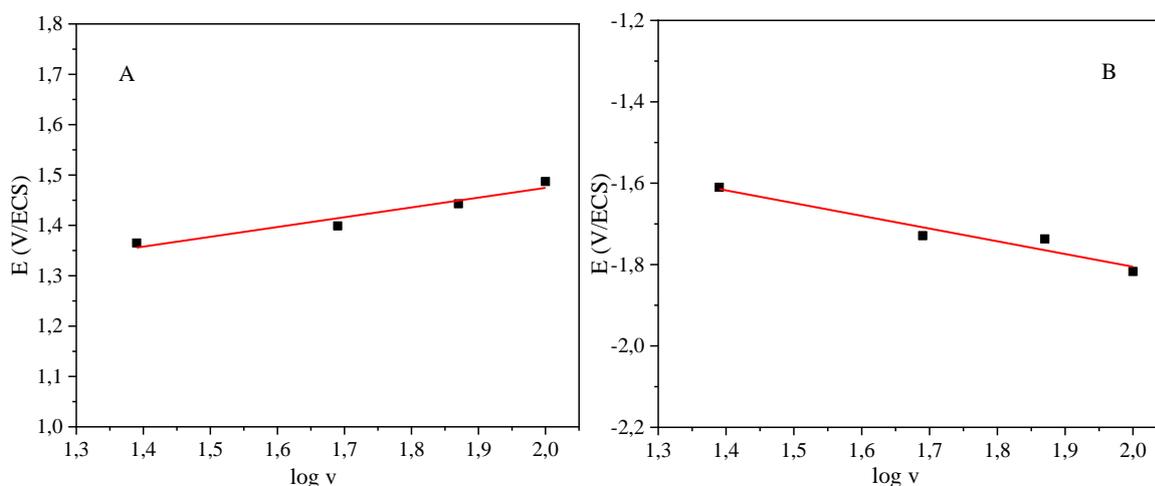
A partir des courbes expérimentales  $i = f(E)$  nous avons tracé les courbes d'analyse  $i_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\log v)$  (Figures IV.4-IV.7) pour les pics d'oxydation et de réduction des deux ligands L et L'.



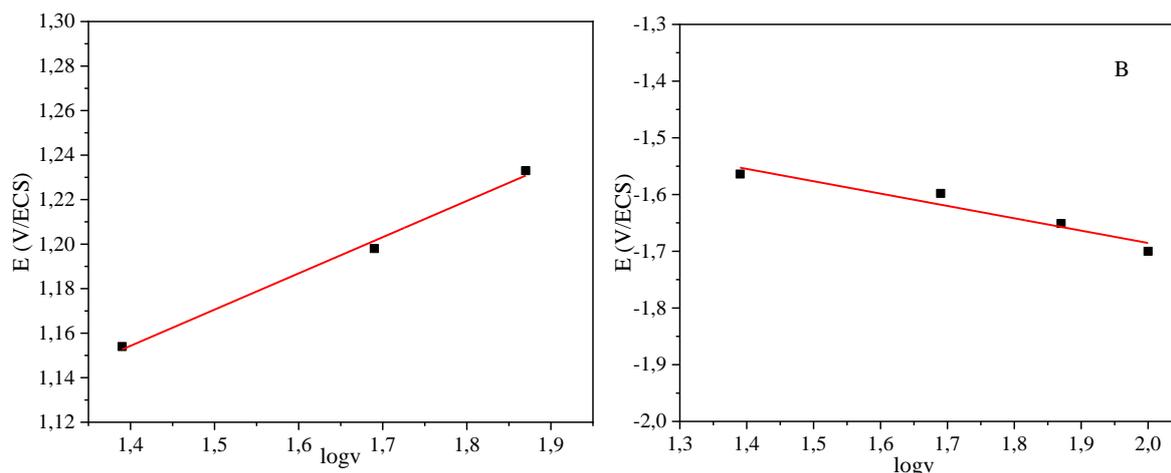
**Figure IV.4:** Variation de la densité de courant anodique (A) et cathodique (B) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dans le DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M.



**Figure IV.5:** Variation de la densité de courant anodique (A) et cathodique (B) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du ligand L' ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dans le DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M.



**Figure IV.6:** Variation du potentiel de pic d'oxydation (A) et de réduction (B) en fonction de  $\log v$  du ligand L ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dans le DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M.



**Figure IV.7:** Variation du potentiel de pic d'oxydation (A) et de réduction (B) en fonction de  $\log v$  du ligand L' ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) dans le DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M.

On voit que l'évolution de la densité du courant des pics d'oxydation des deux ligands L et L' en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne des courbes de concavités tournées vers l'axe des courants ce qui permet de dire que le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'un phénomène d'adsorption, par contre celle des pics de réduction donne des droites ce qui montre que le processus de transfert de charge est diffusionnel. L'évolution des potentiels des pics d'oxydation et de réduction en fonction du logarithme de la vitesse de balayage montre qu'il s'agit d'un transfert de charge lent [4].

On conclue que les deux ligands se comportent électrochimiquement de la même manière dans ces conditions de travail. La faible différence des potentiels d'oxydation est due à la position du groupement méthoxy. La structure des deux ligands n'affecte pas la cinétique des processus d'oxydoréduction des composés étudiés.

#### IV.1.1.b. Etude de l'énergie des niveaux HOMO et LUMO des ligands L et L'

L'énergie d'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ( $E_{HOMO}$ ) et celle de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ( $E_{LUMO}$ ) et l'écart d'énergie des ligands L et L' ont été estimées en utilisant les potentiels d'oxydation et de réduction selon les relations empiriques suivantes [5]:

$$E_{HOMO} = -[E_{ox} - E_{\frac{1}{2}}(ferrocene) + 4.8] \quad (1)$$

$$E_{LUMO} = -[E_{red} - E_{\frac{1}{2}}(ferrocene) + 4.8] \quad (2)$$

Les valeurs calculées pour  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  et l'écart d'énergie ( $\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) des ligands L et L' sont regroupées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Valeurs des énergies des niveaux HOMO, LUMO et l'écart d'énergie  $\Delta E_{\text{GAP}}$  des ligands L et L'.

| Ligands | $E_{\text{HOMO}}$<br>(eV) | $E_{\text{LUMO}}$<br>(eV) | $\Delta E_{\text{GAP}}$<br>(eV) |
|---------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| L       | -5.43                     | -2.63                     | 2.80                            |
| L'      | -5.69                     | -2.73                     | 2.96                            |

#### IV.1.1.c. Etude théorique par la méthode des orbitales moléculaires frontières (OMF)

Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont des termes plus proches du concept de transfert d'électron soit donneur ou accepteur d'électron. Grâce à elles, nous pouvons expliquer la nature de la réactivité des molécules. L'écart d'énergie  $\Delta E_{\text{GAP}}$  est défini par la différence d'énergie absolue entre les énergies  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ . Le  $\Delta E_{\text{GAP}}$  le plus petit reflète la réactivité élevée des molécules [6, 7].

La figure IV.8 montre les orbitales moléculaires frontières (HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1) des deux ligands étudiés L et L'. On constate que:

- La distribution de l'énergie HOMO-1 du ligand L est répartie sur toute la molécule à l'exception du  $\text{CH}_3$  de l'un des méthoxy et le  $\text{CH}_3$  du noyau aromatique ainsi que certains atomes de carbone de ce dernier. Par contre celle de L' couvre toute la molécule sauf les groupements  $\text{CH}_3$ .
- Les niveaux d'énergie HOMO couvrent les deux molécules (L et L') à l'exception du groupement  $\text{CH}_3$  pour L et du groupement méthoxy ( $\text{OCH}_3$ ) pour le ligand L'.
- Les énergies LUMO et LUMO+1 englobe les deux molécules L et L' sauf les groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{OCH}_3$ .

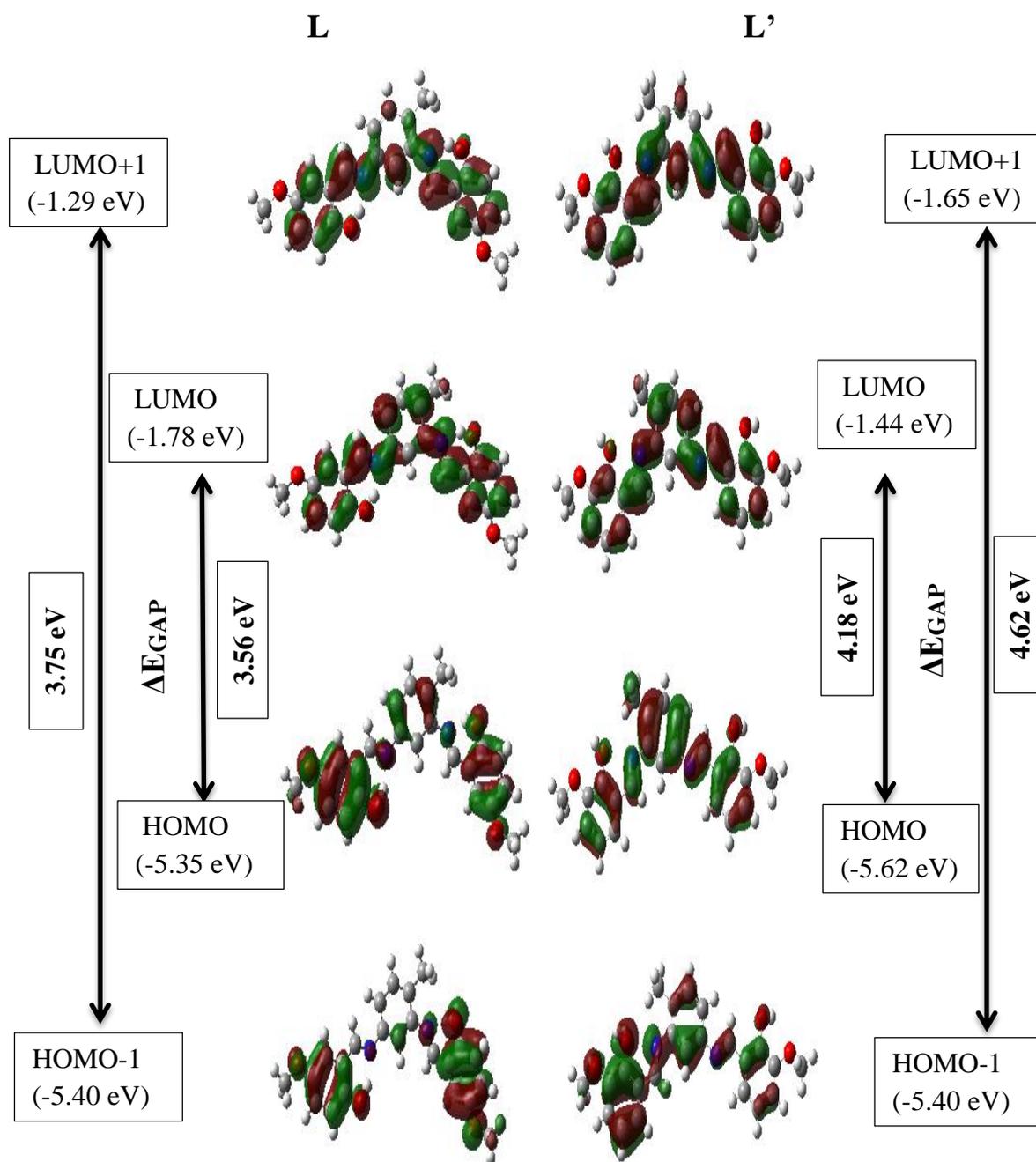


Figure IV.8: Orbitales moléculaires frontières (OMF) des ligands L et L'.

Les valeurs des énergies  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO-1}}$ ,  $E_{\text{LUMO+1}}$  et l'écart d'énergie ( $\Delta E_{\text{GAP}}$ ) des ligands L et L' sont résumées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Valeurs des énergies  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO-1}}$ ,  $E_{\text{LUMO+1}}$  et l'écart d'énergie ( $\Delta E_{\text{GAP}}$ ) des ligands L et L'.

| Ligands | $E_{\text{HOMO}}$<br>(eV) | $E_{\text{LUMO}}$<br>(eV) | $E_{\text{HOMO-1}}$<br>(eV) | $E_{\text{LUMO+1}}$<br>(eV) | $\Delta E_{\text{GAP1}}$<br>( $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ )<br>(eV) | $\Delta E_{\text{GAP2}}$<br>( $E_{\text{LUMO+1}} - E_{\text{HOMO-1}}$ )<br>(eV) |
|---------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---|
| L       | -5.35                     | -1.78                     | -5.40                       | -1.65                       | 3.56  | 3.75  |
| L'      | -5.62                     | -1.44                     | -5.91                       | -1.29                       | 4.18  | 4.62  |

On constate que la première oxydoréduction des ligands se produit sur HOMO/LUMO qui a  $\Delta E_{\text{GAP1}}$  égal à 3.56 eV et 4.18 eV pour L et L' respectivement.

Selon les résultats obtenus, nous remarquons que l'écart d'énergie ( $\Delta E_{\text{GAP}}$ ) expérimental de L est de 2.80 eV et de L' est de 2.96 eV. Ceci est en bon accord avec ceux obtenus théoriquement pour les deux ligands L et L'. D'un autre côté nous constatons que la réactivité chimique des composés étudiés est élevée [8].

## IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 par les deux bases de Schiff L et L' en milieu HCl

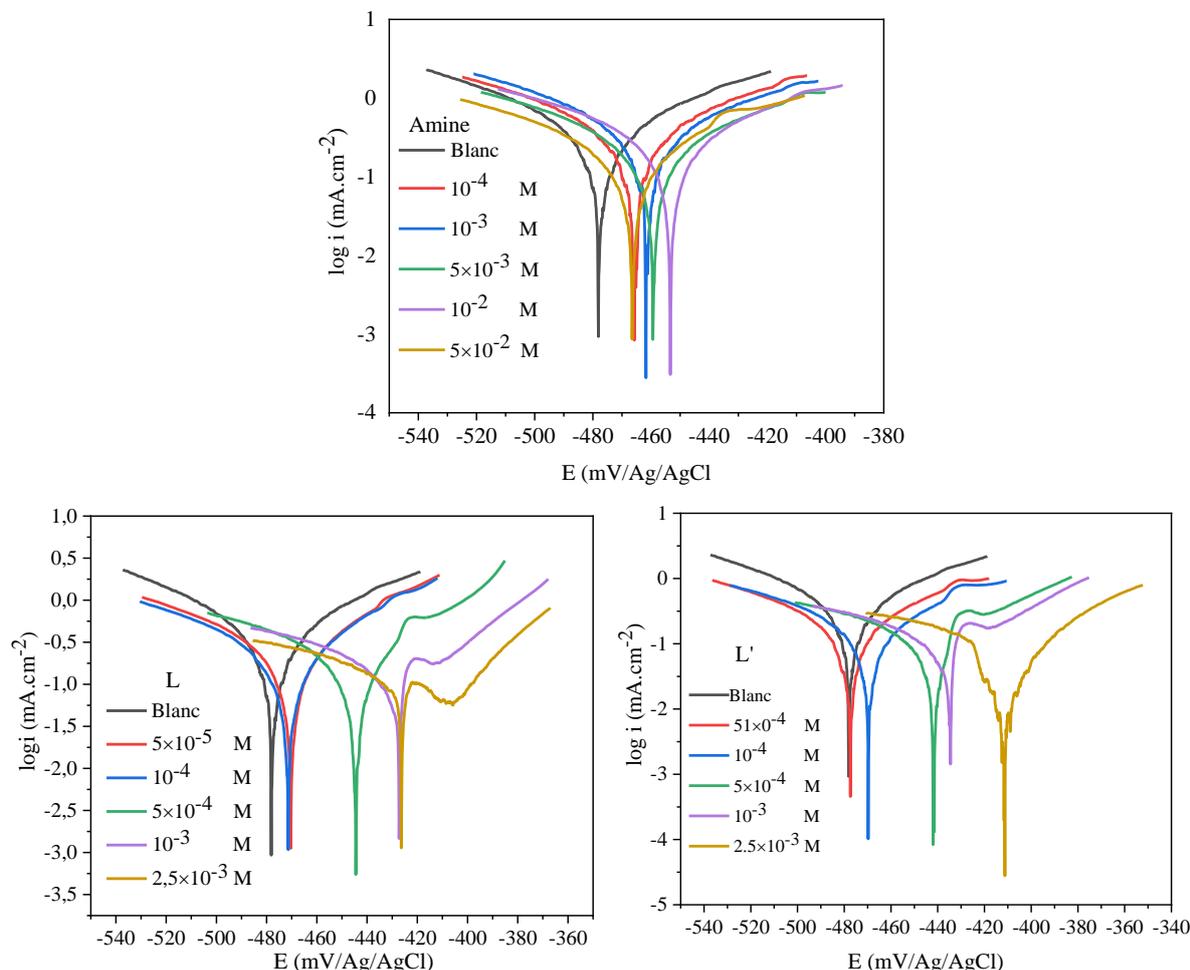
Cette partie est consacrée à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 par les deux bases de Schiff synthétisées L et L' et l'amine utilisée en milieu HCl 1 M en variant la concentration et la température. Elle est réalisée en effectuant deux techniques électrochimiques à savoir la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance ainsi que par gravimétrie. Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption. Afin de confirmer la formation de la couche protectrice, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

### IV.2.1. Effet de la concentration de l'amine et des ligands L et L' sur le comportement électrochimique de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M

#### IV.2.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier au carbone X48 tracées dans HCl 1 M en utilisant le système Ag/AgCl comme électrode de référence, en absence et

en présence de différentes concentrations de l'amine, L et L' après 30 min d'immersion et à température ambiante (25 °C) sont représentées sur la figure IV.9.



**Figure IV.9:** Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés (Amine, L et L') à T = 25 °C.

Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques de Tafel ( $\beta_c$ ,  $\beta_a$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI_p$  (%)) sont regroupés dans le tableau IV.4.

L'efficacité inhibitrice ( $EI_p$  (%)) est calculée selon l'équation suivante:

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

où  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$  représentent les valeurs des densités de courant de corrosion obtenues par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement après 30 minutes d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1 M.

Selon les résultats obtenus, on remarque que l'addition des trois composés se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion et un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. Ce comportement peut être attribué à l'épaississement de la couche protectrice formée par les molécules synthétisées ou l'amine adsorbées.

Les deux branches du courant anodique et cathodique sont affectées. Ceci confirme l'action inhibitrice des composés étudiés.

Il est considéré qu'un inhibiteur peut être classé comme inhibiteur cathodique ou anodique si le déplacement en potentiel de corrosion lors de l'ajout de l'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'acier en milieu corrosif exempt d'inhibiteur. Il est considéré comme mixte si ce déplacement est inférieur à 85 mV [9].

D'après les résultats regroupés au tableau IV.4 nous constatons que la variation de la valeur du potentiel de corrosion par rapport au potentiel de corrosion à blanc varie de 12 mV à 68 mV/Ag/AgCl. Ceci confirme que l'amine, L et L' sont des inhibiteurs de type mixte.

**Tableau IV.4:** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et présence de différentes concentrations de l'amine, L et L'.

| Ligands | Concentration (M)   | $-E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl) | $i_{\text{corr}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $\beta_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> ) | $-\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> ) | $EI_p$ (%) |
|---------|---------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|------------|
| Amine   | Blanc               | 478.00                          | 0.417                                    | 85.70                             | 78.90                              | //         |
|         | $10^{-4}$           | 465.60                          | 0.379                                    | 78.60                             | 84.90                              | 9          |
|         | $10^{-3}$           | 461.80                          | 0.374                                    | 89.20                             | 79.30                              | 11         |
|         | $5 \cdot 10^{-3}$   | 459.00                          | 0.303                                    | 75.90                             | 100.00                             | 27         |
|         | $10^{-2}$           | 453.40                          | 0.285                                    | 70.90                             | 86.00                              | 32         |
|         | $5 \cdot 10^{-2}$   | 466.40                          | 0.227                                    | 91.60                             | 93.60                              | 46         |
| L       | Blanc               | 478.00                          | 0.417                                    | 85.70                             | 78.90                              | //         |
|         | $5 \cdot 10^{-5}$   | 470.40                          | 0.250                                    | 65.80                             | 91.80                              | 40         |
|         | $10^{-4}$           | 471.40                          | 0.216                                    | 64.60                             | 87.00                              | 48         |
|         | $5 \cdot 10^{-4}$   | 444.60                          | 0.077                                    | 26.30                             | 34.60                              | 82         |
|         | $10^{-3}$           | 428.80                          | 0.062                                    | 48.40                             | 48.40                              | 85         |
|         | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 426.30                          | 0.048                                    | 11.90                             | 16.60                              | 88         |
| L'      | Blanc               | 478.00                          | 0.417                                    | 85.70                             | 78.90                              | //         |
|         | $5 \cdot 10^{-5}$   | 477.30                          | 0.238                                    | 80.00                             | 100.00                             | 43         |
|         | $10^{-4}$           | 469.60                          | 0.112                                    | 53.10                             | 56.40                              | 73         |
|         | $5 \cdot 10^{-4}$   | 441.80                          | 0.095                                    | 53.30                             | 79.90                              | 77         |
|         | $10^{-3}$           | 434.70                          | 0.078                                    | 52.40                             | 70.50                              | 81         |
|         | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 410.70                          | 0.064                                    | 50.60                             | 72.70                              | 85         |

Les densités de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) diminuent au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs croît.

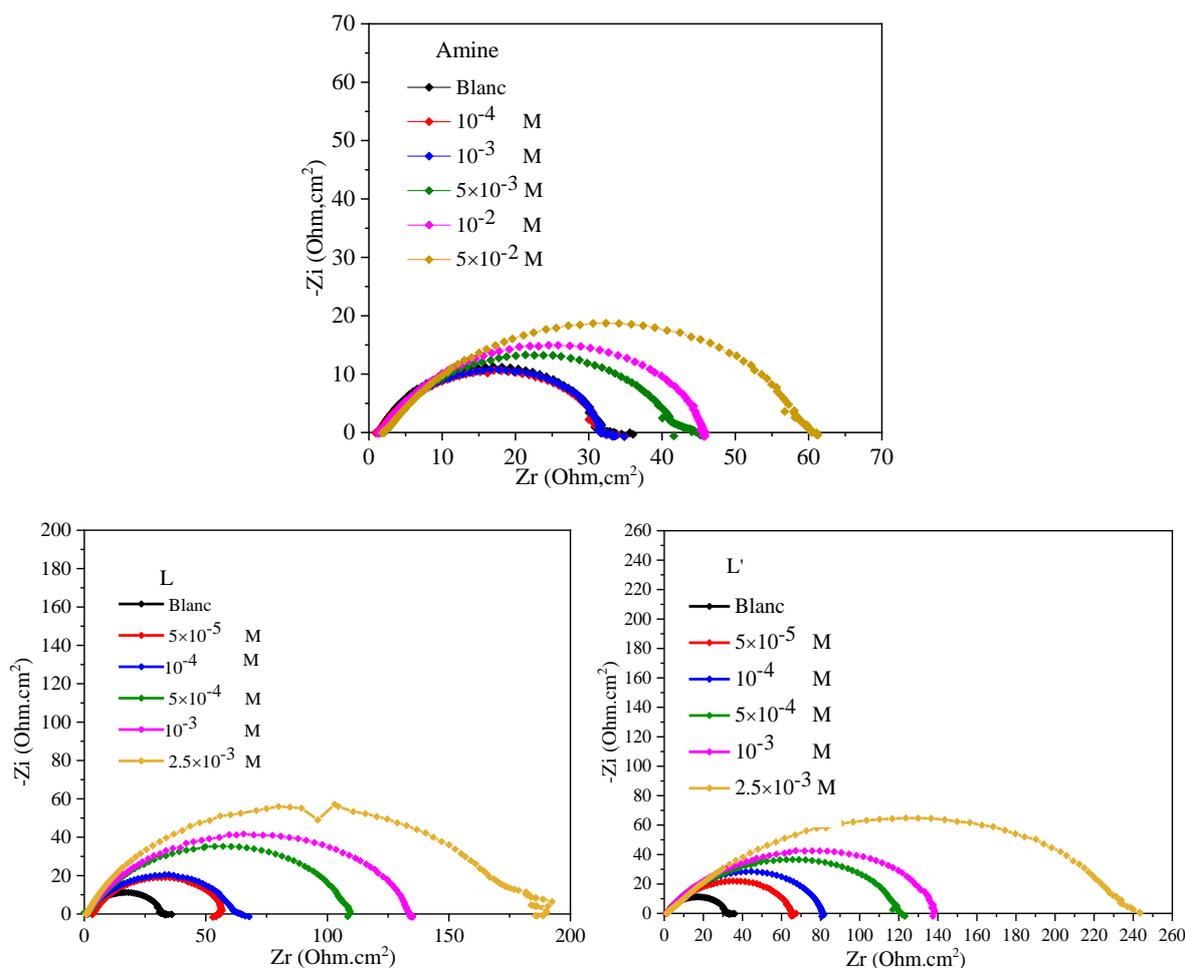
L'efficacité inhibitrice des trois composés augmente avec l'augmentation de la concentration. Les taux d'inhibition de L et L' sont de l'ordre de 88 % et 85 % respectivement à une concentration optimale de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M par contre celui de l'amine est égale à 46 % à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Les ligands L et L' présentent une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M par rapport à l'amine. Ceci est due probablement à la présence des groupements -C=N-, OCH<sub>3</sub> et OH dans les structures des bases de Schiff. Le ligand L inhibe mieux que L' ceci peut être attribué à la position du groupement méthoxy.

L'action des inhibiteurs entraîne une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'ajout des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) et retarde également la réaction d'évolution cathodique de l'hydrogène ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ). Ceci peut s'expliquer par la formation d'une couche adsorbée sur la surface métallique [10].

L'analyse des résultats obtenus montre clairement que les molécules L et L' possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M. Ce comportement est dû probablement à la bonne adsorption des molécules L et L' sur la surface métallique. La présence des groupements méthoxy est responsable de cette forte adsorption qui induit une excellente inhibition de l'acier au carbone par les molécules étudiées. L'adsorption se fait par le biais des doublets électroniques libres de l'oxygène et/ou ceux de l'azote de l'imine.

#### IV.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'approfondir notre étude nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les diagrammes d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier au carbone X48 en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine, L et L' sont illustrés sur la figure IV.10.



**Figure IV.10:** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine, L et L' à  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nous remarquons que les diagrammes de Nyquist obtenus sont semi-circulaires et que leurs diamètres sont affectés par l'évolution de la concentration des composés étudiés. On constate que le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation de la concentration. Ceci confirme l'adsorption des molécules des trois composés sur la surface de l'acier au carbone X48. Ces résultats montrent que la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M est contrôlée par le processus de transfert de charge [11].

Les diagrammes de Nyquist présentent des demi-cercles non parfaits, ceci est souvent dû à une dispersion fréquentielle résultant de la non-homogénéité et la rugosité de la surface de l'acier. Il est à noter que le changement de la concentration des composés étudiés n'a pas modifié l'allure des diagrammes, ce qui signifie que le mécanisme de corrosion est le même [12].

Les paramètres électrochimiques obtenus par impédancemétrie à partir des diagrammes de Nyquist sont rassemblés dans le tableau IV.5.

La relation ci-dessous permet de calculer l'efficacité inhibitrice ( $EI_z$  (%)) de l'acier au carbone X48 à partir de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

$$EI_z(\%) = \frac{R_{tci} - R_{tc0}}{R_{tci}} \times 100 \quad (4)$$

où  $R_{tc0}$  et  $R_{tci}$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier après l'immersion dans HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

**Tableau IV.5:** Paramètres électrochimiques de l'impédancemétrie relatifs à la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'amine, L et L'.

| Ligands | Concentration (M)    | $R_s$ (Ohm.cm <sup>2</sup> ) | $R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> ) | $C_{dc}$ (mF.cm <sup>-2</sup> ) | $EI_z$ (%) |
|---------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| Amine   | Blanc                | 1.329                        | 30.93                           | 1.440                           | //         |
|         | 10 <sup>-4</sup>     | 1.266                        | 31.67                           | 1.256                           | 2          |
|         | 10 <sup>-3</sup>     | 1.590                        | 31.80                           | 0.891                           | 3          |
|         | 5 10 <sup>-3</sup>   | 2.174                        | 40.18                           | 0.792                           | 23         |
|         | 10 <sup>-2</sup>     | 1.613                        | 44.98                           | 0.876                           | 31         |
|         | 5 10 <sup>-2</sup>   | 2.277                        | 58.25                           | 0.863                           | 47         |
| L       | Blanc                | 1.329                        | 30.93                           | 1.440                           | //         |
|         | 5 10 <sup>-5</sup>   | 3.512                        | 55.62                           | 0.641                           | 44         |
|         | 10 <sup>-4</sup>     | 1.253                        | 61.60                           | 0.558                           | 50         |
|         | 5 10 <sup>-4</sup>   | 1.566                        | 107.60                          | 0.467                           | 71         |
|         | 10 <sup>-3</sup>     | 0.916                        | 136.50                          | 0.368                           | 77         |
|         | 2.5 10 <sup>-3</sup> | 0.730                        | 176.90                          | 0.179                           | 83         |
| L'      | Blanc                | 1.329                        | 30.93                           | 1.440                           | //         |
|         | 5 10 <sup>-5</sup>   | 1.274                        | 54.88                           | 1.160                           | 44         |
|         | 10 <sup>-4</sup>     | 1.646                        | 82.66                           | 0.962                           | 63         |
|         | 5 10 <sup>-4</sup>   | 1.528                        | 125.20                          | 0.569                           | 75         |
|         | 10 <sup>-3</sup>     | 1.475                        | 143.70                          | 0.349                           | 78         |
|         | 2.5 10 <sup>-3</sup> | 2.385                        | 236.90                          | 0.300                           | 87         |

Selon le tableau IV.5 nous constatons que l'élévation de la concentration entraîne une diminution des valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) et une augmentation de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice ( $EI_z$ ). Cela est dû à une diminution de la vitesse de corrosion lorsque le film protecteur a une épaisseur et une morphologie adéquate. L'augmentation des valeurs de  $R_{tc}$  et  $EI_z$  (%) indique que la quantité des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique de l'acier a augmenté. Ces dernières forment une couche protectrice sur la surface de l'acier au carbone X48.

La diminution de la capacité de la double couche peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) locale ou l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique résultant de l'adsorption des molécules étudiées sur la surface métallique [13] selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz:

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (5)$$

où

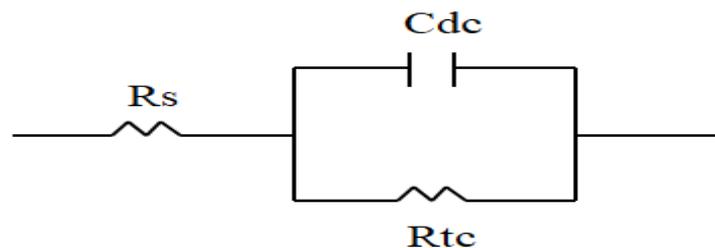
s: Surface de l'électrode.

$\epsilon$ : Constante diélectrique.

$\epsilon_0$ : Permittivité du milieu.

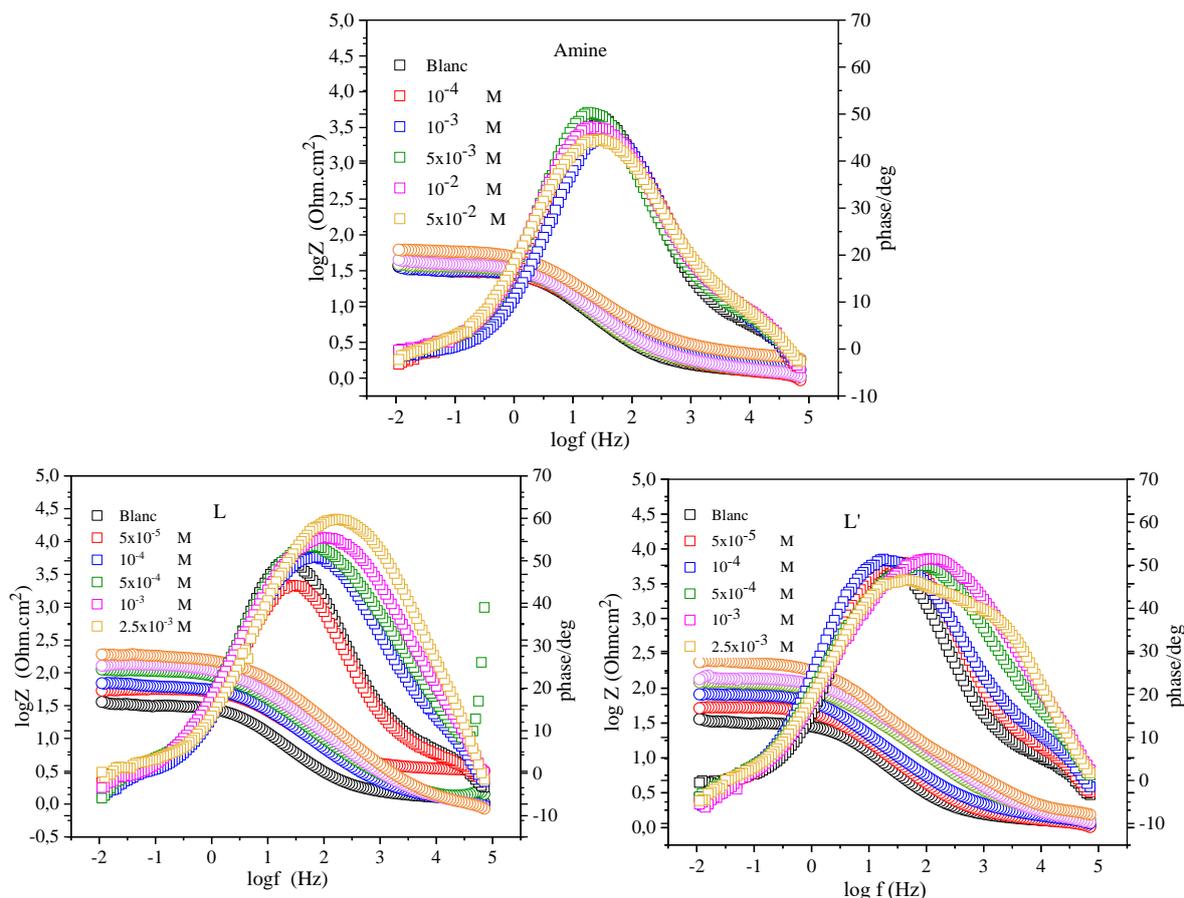
e: Epaisseur de la double couche.

Le modèle du circuit équivalent illustré sur la figure IV.11 a été utilisé pour analyser les courbes de Nyquist. Il se compose de la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ), de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et de la résistance de la solution ( $R_s$ ).



**Figure IV.11:** Circuit équivalent utilisé pour analyser les spectres d'impédance.

Les diagrammes de Bode (Figure IV.12) montrent l'existence d'un circuit équivalent dans l'interface métal/solution. L'augmentation de l'impédance dans la région des basses fréquences et les courbes d'angle de phase devenant élevées et plus large confirment l'action inhibitrice de l'amine, L et L' à des concentrations élevées. On peut également constater que l'angle de phase maximal pour les trois inhibiteurs (L, L' et l'amine) varie entre  $45^\circ$  et  $60^\circ$  dans la région des hautes fréquences. Ce phénomène indique que les inhibiteurs sont adsorbés à la surface du métal et forment des couches barrières et retarde la corrosion [14, 15].



**Figure IV.12:** Diagrammes de Bode de l’acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l’amine L et L’ à T = 25 °C.

Les résultats obtenus par impédancemétrie sont en bon accord avec ceux de la polarisation potentiodynamique.

### IV.2.2. Effet de la concentration des ligands L et L’ sur le comportement chimique de l’acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M

#### IV.2.2.1. Mesures de la perte de masse

La gravimétrie a été réalisée sur des échantillons de l’acier au carbone X48 immergés pendant 24 h dans HCl 1 M, en présence et en absence de différentes concentrations des inhibiteurs L et L’.

La vitesse de corrosion ( $w$ ) et l’efficacité inhibitrice  $IE_w$  (%) des molécules étudiées est calculée en utilisant les relations suivantes [16] :

$$w = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (6)$$

$$IE_w(\%) = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100 \quad (7)$$

où:

s: Surface ( $\text{cm}^2$ ).

t: Temps d'immersion dans la solution (h).

$\Delta m = m_1 - m_2$ : perte de masse (mg).

$m_1$ : Masse avant l'immersion (mg).

$m_2$ : Masse après un temps t d'immersion de l'échantillon dans la solution (mg).

$w_0$  et  $w_i$  représentent respectivement les valeurs de la perte de masse en absence et en présence de la molécule inhibitrice.

Le tableau IV.6 résume l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L et L' à température ambiante.

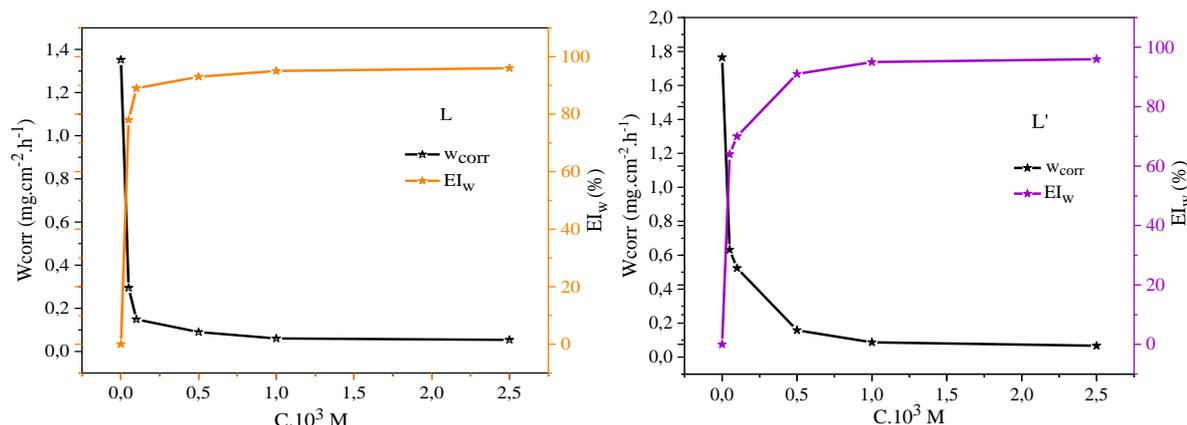
**Tableau IV.6:** Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L et L' obtenus par gravimétrie après 24 heures d'immersion.

| Ligands | Concentration (M)   | $w_{\text{corr}}$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) | $EI_w$ (%) |
|---------|---------------------|---|------------|
| L       | Blanc               | 1.352   | //         |
|         | $5 \cdot 10^{-5}$   | 0.295   | 78         |
|         | $10^{-4}$           | 0.149   | 89         |
|         | $5 \cdot 10^{-4}$   | 0.090   | 93         |
|         | $10^{-3}$           | 0.060   | 95         |
|         | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.054   | 96         |
| L'      | Blanc               | 1.765   | //         |
|         | $5 \cdot 10^{-5}$   | 0.633   | 64         |
|         | $10^{-4}$           | 0.524   | 70         |
|         | $5 \cdot 10^{-4}$   | 0.158   | 91         |
|         | $10^{-3}$           | 0.087   | 95         |
|         | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.067   | 96         |

Les résultats expérimentaux montrent que le taux d'inhibition est de l'ordre de 96 % à une concentration de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M pour L et L' (Tableau IV.6). Ceci montre clairement que les molécules des ligands sont bien adsorbées sur la surface de l'acier au carbone X48.

Les tracés de l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration illustrés sur la figure IV.13 montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des ligands L et L' tandis que la vitesse de corrosion diminue.

L'inhibition élevée par ces deux bases de Schiff est probablement due à la formation de complexes de fer qui bloquent les sites actifs de l'acier.



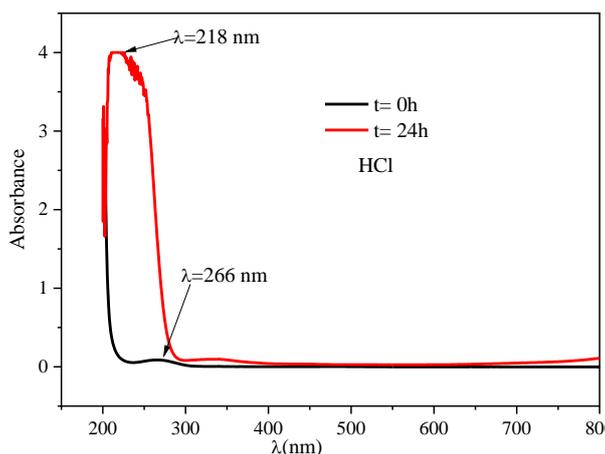
**Figure IV.13:** Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des ligands L et L' en milieu HCl 1 M.

#### IV.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

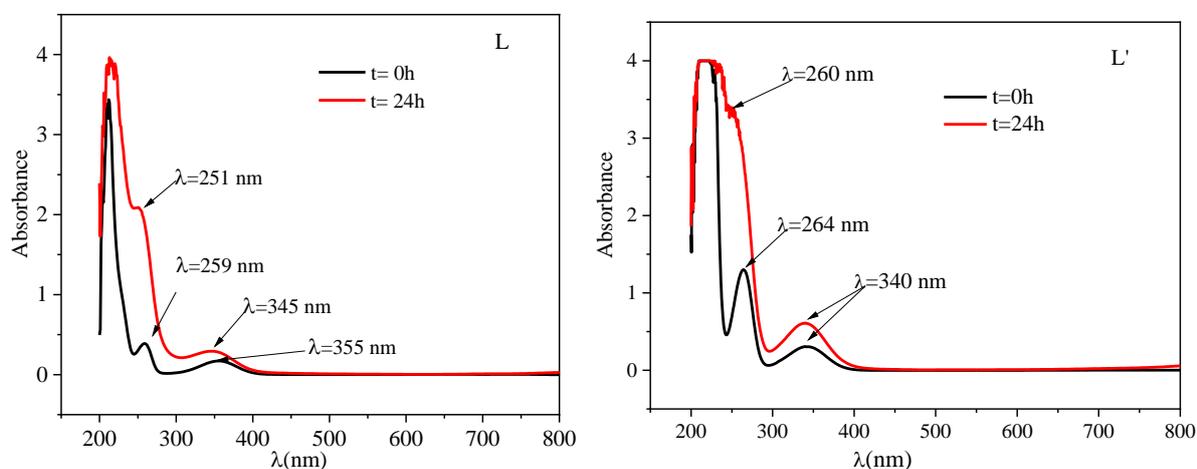
Pour confirmer la possibilité de la formation d'un complexe entre la molécule du ligand et le fer, nous avons entrepris une étude spectrophotométrique. Les spectres d'absorption enregistrés en milieu HCl 1 M avant et après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone X48 sont présentés sur la figure IV.14. Ces derniers montrent avant immersion une seule bande d'absorption entre 220 et 300 nm et après immersion nous constatons que la bande d'absorption a subi un déplacement hypsochrome avec une très forte absorbance.

Les spectres d'absorption obtenus à partir d'une solution de HCl 1 M contenant  $5 \cdot 10^{-5}$  M de L et L' avant immersion de l'acier au carbone X48 (Figure IV.15) ont deux bandes d'absorption comprises entre 220 et 360 nm. La première bande est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du noyau aromatique tandis que la deuxième bande correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de l'imine (C=N). Après 24 h d'immersion de l'acier au carbone X48, on constate que les bandes d'absorption ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) se sont déplacées de 259 à 251 nm (L) et de 264 à 260 nm (L'). La deuxième bande d'adsorption ( $n \rightarrow \pi^*$ ) du ligand L se déplace de 355 à 345 nm alors que celle du ligand L' située à 340 nm subit une augmentation de l'absorbance. Ceci confirme la complexation entre les molécules de L et L' et les ions du fer [17, 18].

Les résultats des analyses UV-visibles confirment la formation d'une couche protectrice d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone X48.



**Figure IV.14:** Spectres d'absorption UV-Vis de la solution de HCl avant et après immersion de l'acier.



**Figure IV.15:** Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M contenant  $5.10^{-5}$  M de L et L' avant et après immersion de l'acier.

### IV.2.3. Isothermes d'adsorption

L'interaction entre les molécules organiques possédant des groupes ou atomes polaires adsorbées sur les sites cathodiques ou anodiques de la surface du métal joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption le plus significatif, plusieurs types d'isotherme Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testés pour ajuster les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta = EI (\%)/100$ ) à l'isotherme standard. Tous ces modèles d'isotherme ont été comparés selon le coefficient de corrélation  $R^2$  [19]. Les isothermes testés sont représentés par les équations suivantes [20-22]:

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

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

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

$$\theta = K_{ads} C_{inh}^n \quad \text{où } 0 < n < 1 \quad (\text{Isotherme Freundlich}) \quad (11)$$

où:

K: Constante d'équilibre

θ: Taux de recouvrement

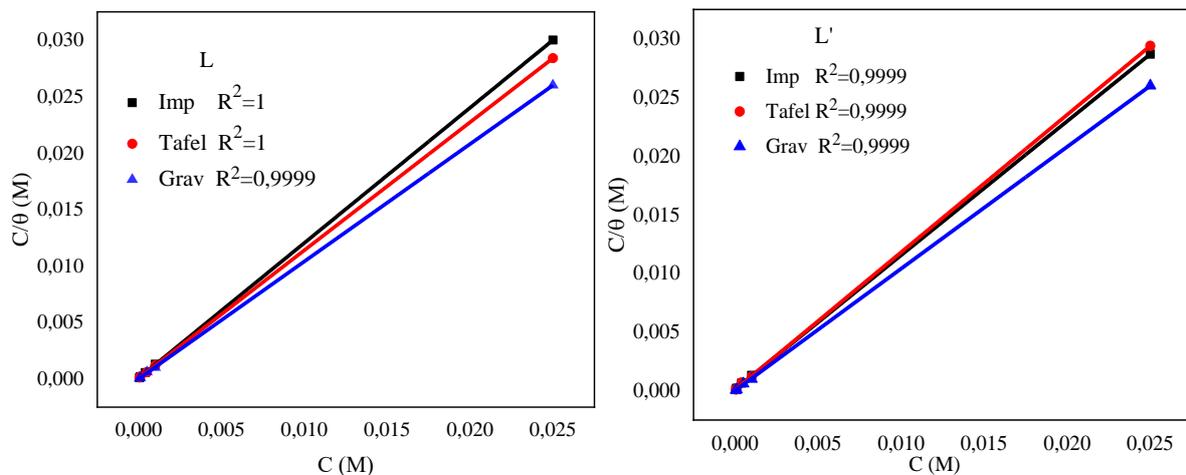
n: Degré de non linéarité entre θ et C<sub>inh</sub>

C<sub>inh</sub>: Concentration de l'inhibiteur

a: Constante d'interaction entre les particules adsorbées

Les figures IV.16-IV.19 représentent les différents isothermes d'adsorption Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich obtenus par les tracés des courbes de polarisation, des diagrammes d'impédance et de la gravimétrie.

Les courbes C<sub>inh</sub>/θ en fonction de la concentration de L et L' sont linéaires avec des valeurs de coefficients de corrélation entre 0.99 et 1 pour les trois méthodes. Nous constatons que le meilleur ajustement est obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Ceci montre que l'adsorption de L et L' à la surface de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que la surface du métal contient des sites d'adsorption et que chaque site contient une molécule adsorbée [19].



**Figure IV.16:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes.

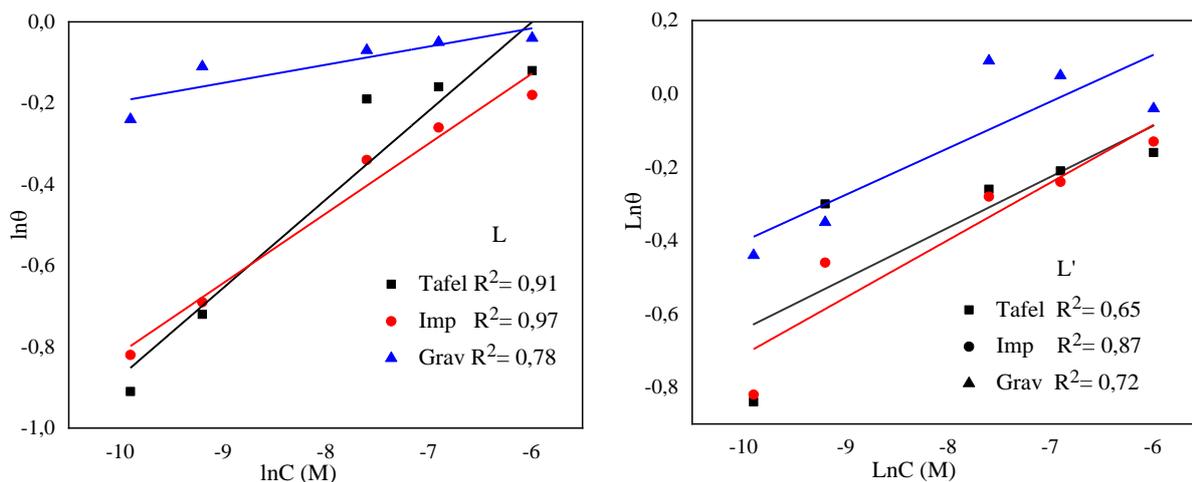


Figure IV.17: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes.

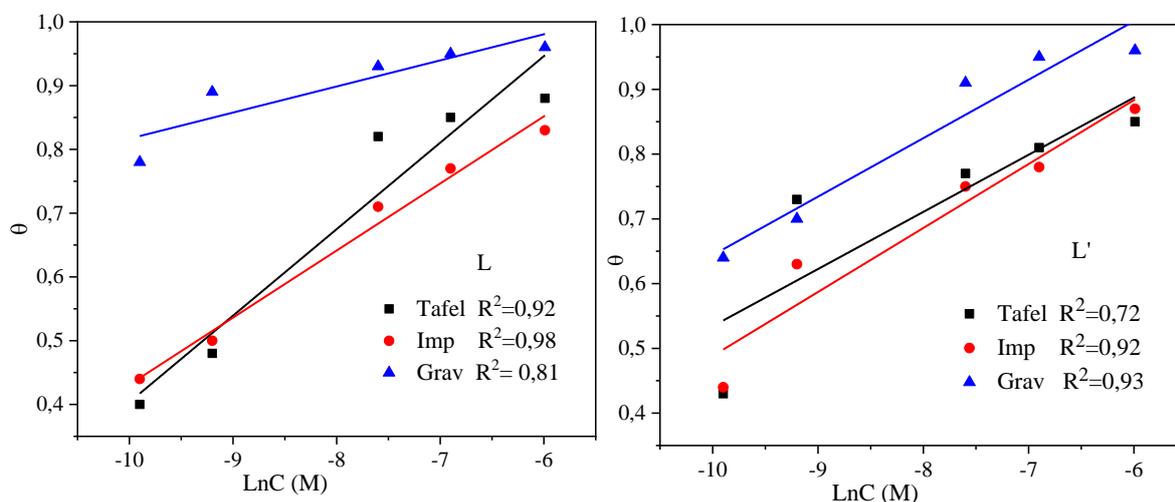


Figure IV.18: Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs pour les trois méthodes.

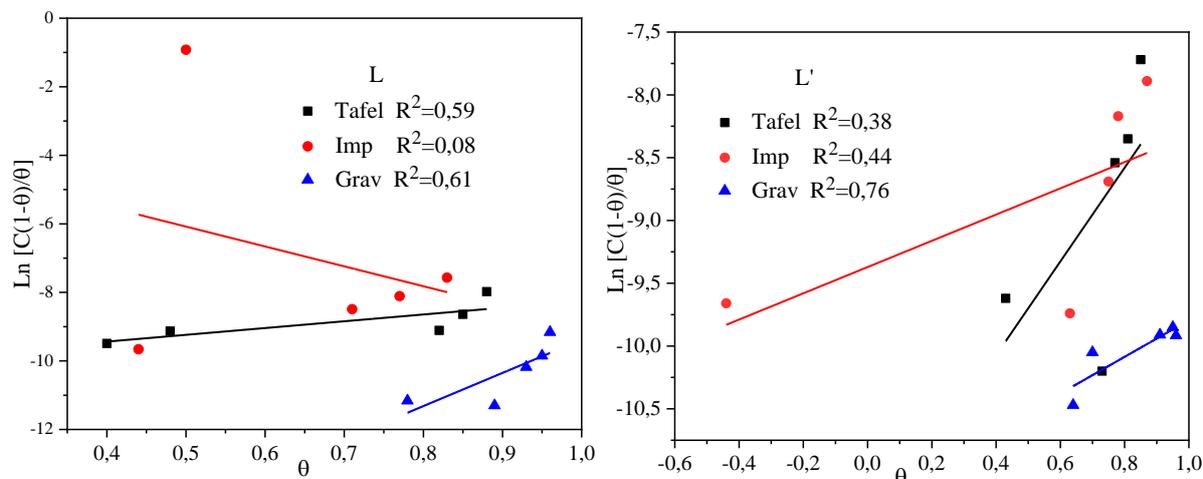


Figure IV.19: Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs obtenus pour les trois méthodes.

Le tableau IV.7 résume les valeurs de la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) et l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir. La constante d'adsorption  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) selon l'équation suivante [23]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (12)$$

où:

R: Constante des gaz parfaits

T: Température

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).

**Tableau IV.7:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ligands L et L' sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour les différentes méthodes étudiées.

| Méthodes   | Gravimétrie    |   |  | Courbes de Tafel |   |  | Impédancemétrie |   |  |
|------------|----------------|---|--|------------------|---|--|-----------------|---|--|
| Paramètres | R <sup>2</sup> | K <sub>ads</sub> 10 <sup>-4</sup><br>(M <sup>-1</sup> ) | ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub><br>(kJ/mol) | R <sup>2</sup>   | K <sub>ads</sub> 10 <sup>-4</sup><br>(M <sup>-1</sup> ) | ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub><br>(kJ/mol) | R <sup>2</sup>  | K <sub>ads</sub> 10 <sup>-4</sup><br>(M <sup>-1</sup> ) | ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub><br>(kJ/mol) |
| L          | 0.9999         | 7.16  | -37.67                                     | 1                | 1.54  | -33.86                                     | 1               | 1.32  | -33.48                                     |
| L'         | 0.9999         | 7.16  | -37.67                                     | 0.9999           | 1.24  | -33.32                                     | 0.9999          | 0.82  | -32.30                                     |

Les valeurs élevées de  $K_{ads}$  sont caractéristiques de la forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et les valeurs négatives élevées de l'énergie libre d'adsorption standard ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) sont attribuées aux interactions fortes et spontanées entre les molécules inhibitrices et la surface du métal [24].

D'après la littérature, la valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  proche de -20 kJ/mol signifie une réaction électrostatique entre les espèces chargées et la surface de l'acier (physisorption). Si la valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est proche de -40 kJ/mol ceci montre qu'il y a un transfert de charge entre les molécules inhibitrices et la surface du métal en formant des liaisons soit covalentes ou de coordination (chimisorption) [25].

Dans notre étude, selon les trois méthodes utilisées, les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption des ligands L et L' varient entre -32.30 et -37.67 kJ/mol, ce qui indique que les ligands présentent une adsorption mixte c'est-à-dire chimisorption et physisorption. Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  sont proches de -40 KJ/mol, par conséquent l'adsorption chimique est plus importante que l'adsorption physique [26].

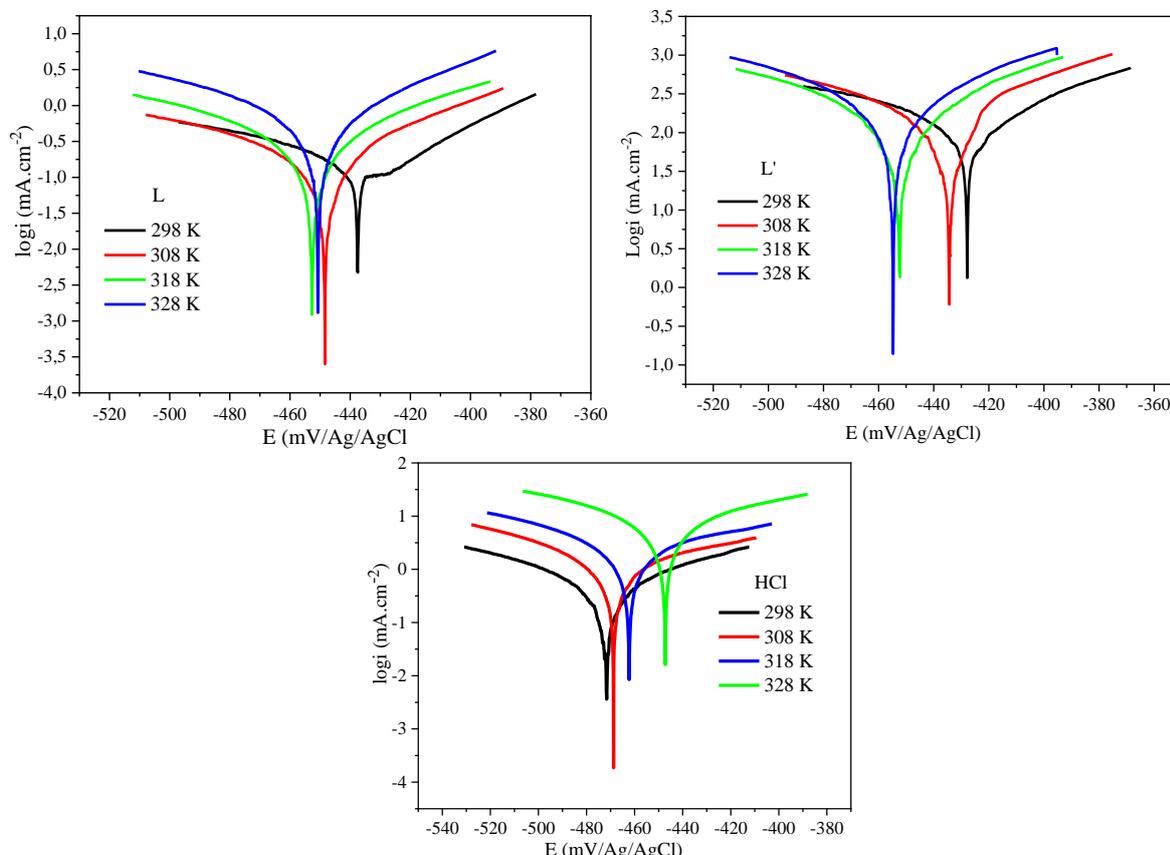
#### IV.2.4. Effet de la température en milieu HCl 1 M des ligands L et L'

La plupart des recherches scientifiques montrent que la température est un paramètre qui peut augmenter ou diminuer la réactivité de la molécule. Elle est en fonction de la nature moléculaire et elle peut modifier les interactions entre les molécules inhibitrices et le métal. Il est connu que l'accroissement de la température accélère généralement le dégagement d'hydrogène à la surface du métal en milieu acide, ce qui entraîne une vitesse de dissolution plus élevée de l'acier [12, 27-29].

Le but de cette étude est de tester l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des ligands L et L' par les deux techniques électrochimiques à savoir la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance. Nous avons entrepris une étude en variant la température de 298 à 328 K dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des inhibiteurs afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

##### IV.2.4.1. Courbes de polarisation

La figure IV.20 représente les courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence des ligands L et L' à la concentration optimale  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M et à différentes température de 298 à 328 K après 30 minutes de temps d'immersion.



**Figure IV.20:** Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence des ligands L et L' à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associés à la corrosion de l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M de L et L' et à différentes températures sont rassemblées dans le tableau IV.8.

**Tableau IV.8:** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' à différentes températures.

| Ligands | T (K) | $-E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl) | $i_{\text{corr}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $\beta_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> ) | $-\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> ) | EI <sub>p</sub> (%) |
|---------|-------|---------------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| HCl     | 298   | 472.70                          | 0.470                                    | 79.00                             | 72.20                              | //                  |
|         | 308   | 468.00                          | 1.060                                    | 94.40                             | 69.20                              | //                  |
|         | 318   | 462.00                          | 2.185                                    | 113.40                            | 75.60                              | //                  |
|         | 328   | 447.00                          | 5.930                                    | 84.80                             | 76.90                              | //                  |
| L       | 298   | 437.50                          | 0.077                                    | 44.60                             | 33.10                              | 88                  |
|         | 308   | 431.30                          | 0.100                                    | 38.50                             | 42.50                              | 91                  |
|         | 318   | 452.70                          | 0.265                                    | 60.00                             | 74.30                              | 89                  |
|         | 328   | 450.80                          | 0.771                                    | 69.00                             | 100.0                              | 87                  |
| L'      | 298   | 427.90                          | 0.066                                    | 44.60                             | 44.10                              | 86                  |
|         | 308   | 434.00                          | 0.137                                    | 53.00                             | 93.30                              | 87                  |
|         | 318   | 452.50                          | 0.159                                    | 74.50                             | 91.00                              | 93                  |
|         | 328   | 454.60                          | 0.160                                    | 60.30                             | 67.20                              | 97                  |

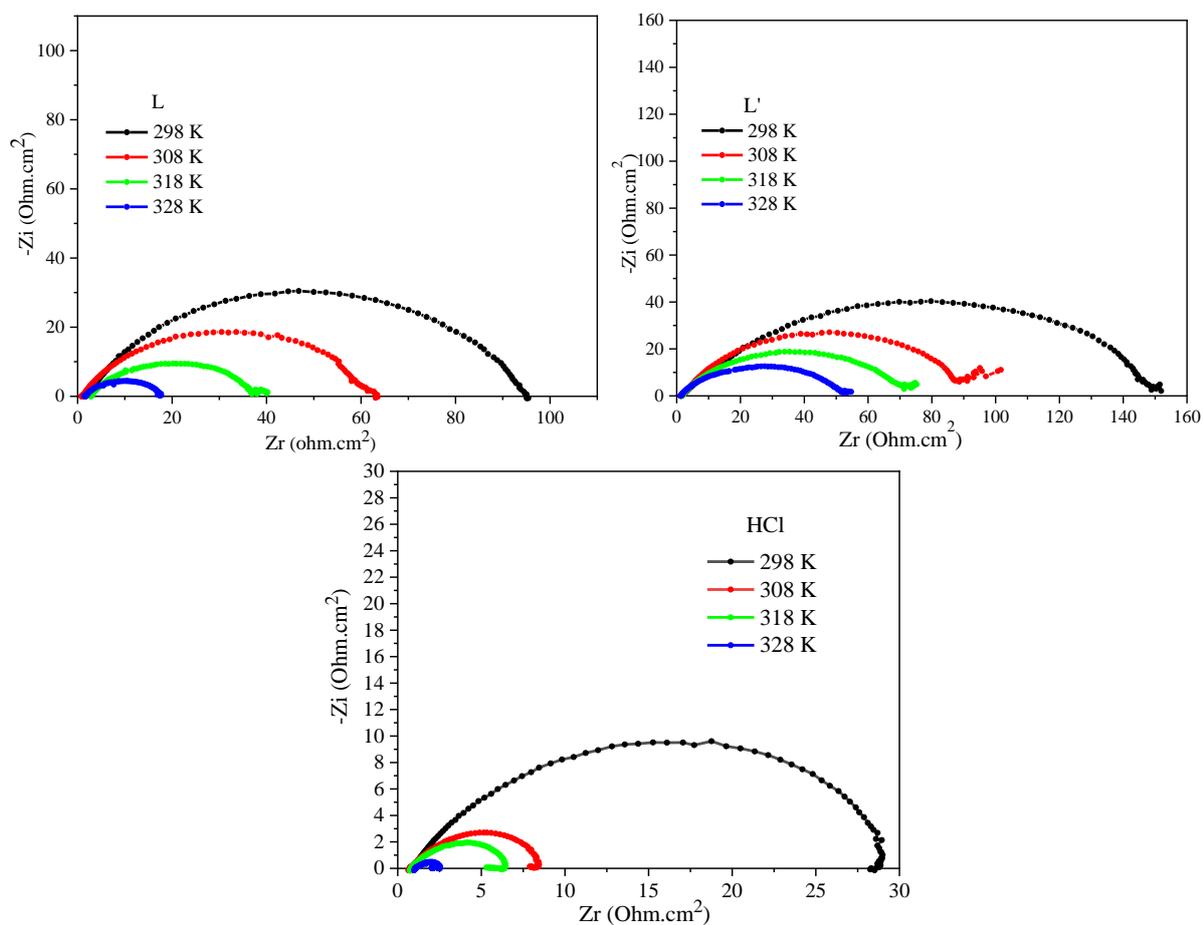
On constate que les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température. Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) se déplace vers des valeurs négatives pour les deux ligands L et L' tandis qu'il se déplace vers des valeurs positives pour HCl. On note également que les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) varient en fonction de la température. Les branches de Tafel cathodiques et anodiques sont parallèles montrant ainsi un même mécanisme quant à la réduction du proton à la surface de l'acier et la dissolution de ce dernier. Ces résultats corroborent avec ceux de la littérature [30]. L'efficacité inhibitrice du composé L' augmente avec l'élévation de la température [31]. Par contre celle du composé L augmente dans le domaine de température de 298 à 308 K, puis elle diminue légèrement [32-34].

Les structures des deux ligands sont très efficaces en raison de la présence de l'atome d'azote, de l'oxygène et des électrons  $\pi$  des cycles aromatiques même à hautes températures.

Ces résultats confirment la chimisorption de nos deux inhibiteurs.

## IV.2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure IV.21 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' à différentes températures. Ces diagrammes désignent des boucles capacitives, dont la taille décroît avec l'augmentation de la température.



**Figure IV.21:** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' à différentes températures

Le tableau IV.9 regroupe les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice ( $EI_z$ ) obtenus par SIE de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' à différentes températures.

**Tableau IV.9:** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' à différentes températures.

| Ligands | T (K) | $R_s$ (Ohm.cm <sup>2</sup> ) | $R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> ) | $C_{dc}$ (mF.cm <sup>-2</sup> ) | $EI_z$ (%) |
|---------|-------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| HCl     | 298   | 0.929                        | 29.97                           | 0.945                           | //         |
|         | 308   | 0.785                        | 8.28                            | 3.419                           | //         |
|         | 318   | 0.822                        | 6.34                            | 1.255                           | //         |
|         | 328   | 1.095                        | 2.81                            | 1.788                           | //         |
| L       | 298   | 0.997                        | 121.00                          | 0.165                           | 75         |
|         | 308   | 0.817                        | 75.03                           | 0.267                           | 89         |
|         | 318   | 0.763                        | 44.34                           | 0.179                           | 86         |
|         | 328   | 1.585                        | 17.00                           | 0.381                           | 83         |
| L'      | 298   | 1.964                        | 150.4                           | 0.264                           | 80         |
|         | 308   | 1.626                        | 90.84                           | 0.490                           | 91         |
|         | 318   | 1.403                        | 71.56                           | 0.177                           | 91         |
|         | 328   | 1.022                        | 52.14                           | 0.217                           | 95         |

Selon les résultats obtenus, nous constatons que la résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation de la température. Les valeurs des résistances de transfert de charge des deux ligands sont plus élevées que celles de HCl. L'efficacité inhibitrice du ligand L diminue légèrement par contre celle de L' augmente avec l'accroissement de la température.

#### IV.2.4.3. Détermination des énergies d'activation

Les paramètres d'activation du processus de corrosion réalisés à différentes températures, en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M d'inhibiteurs L et L' ont été calculés.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée à partir des courbes de polarisation en utilisant la loi d'Arrhenius [35].

$$i_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

L'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) ont été déterminées à partir de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius suivante [36]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (14)$$

où:

$i_{corr}$ : Densité de courant de la corrosion

K: Constante d'Arrhenius

R: Constante du gaz

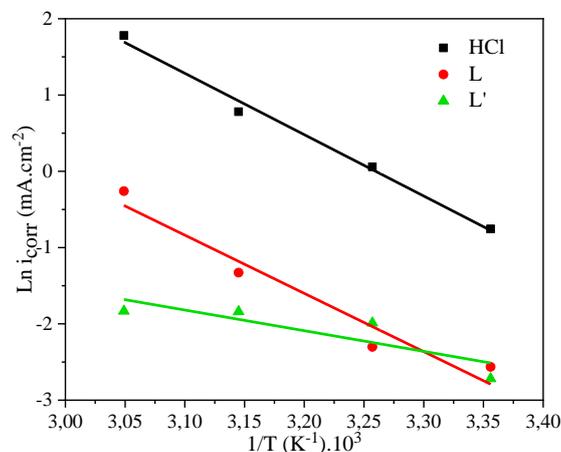
T: Température

N: Nombre d'Avogadro

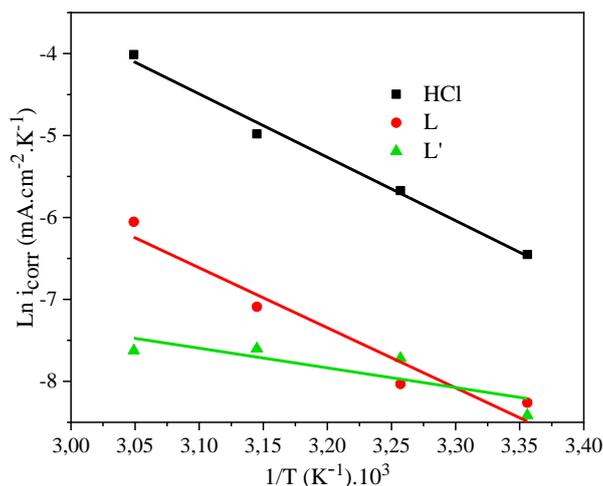
h: Constante de Plank

La variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite en absence et en présence de L et L' (Figure IV.22). L'énergie d'activation est déterminée par régression linéaire.

Afin de déterminer les valeurs de  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$  nous avons tracé la variation de  $\ln(i_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température. Celle-ci est une droite de pente égale à  $-\Delta H_a^\circ/R$  et d'une ordonnée à l'origine égale à  $\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R$  (Figure IV.23).



**Figure IV.22:** Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures.



**Figure IV.23:** Tracés de  $\text{Ln}(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1/T$  en absence et en présence de  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures.

Les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ), des enthalpies d'activation ( $\Delta H_a$ ) et des entropies d'activation ( $\Delta S_a$ ) sont données dans le tableau IV.10.

**Tableau IV.10:** Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la surface de l'acier au carbone X48.

| Milieux                                    | $E_a$<br>(kJ/mol) | $\Delta H_a$<br>(kJ/mol) | $\Delta S_a$<br>(J/mol.K) |
|--|-------------------|--------------------------|---------------------------|
| HCl 1 M                                    | 67                | 64                       | -36                       |
| HCl 1 M + L $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  | 63                | 61                       | -64                       |
| HCl 1 M + L' $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ | 23                | 20                       | -199                      |

D'après la théorie de Radovic [37], on distingue que:

-Si  $E_{a(\text{inh})} > E_{a(\text{HCl})}$  les molécules s'adsorbent sur la surface par des faibles liaisons (physisorption) sensible à la température.

-Si  $E_{a(\text{inh})} < E_{a(\text{HCl})}$  les molécules s'adsorbent sur la surface par des fortes liaisons (chimisorption) qui augmentent la protection du métal contre la corrosion et deviennent plus fortes avec l'accroissement de la température.

-Si  $E_{a(\text{inh})} = E_{a(\text{HCl})}$  les composés ne présentent aucun pouvoir protecteur avec la température.

L'énergie d'activation des ligands L et L' est inférieure à celle de l'acide chlorhydrique. Ceci est attribué à la chimisorption des deux molécules L et L' à la surface de l'acier [38].

Les valeurs de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) étant positives confirment que la dissolution de l'acier au carbone X48 est de nature endothermique [31].

Les valeurs négatives de l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) pour les deux ligands L et L' confirment qu'il y a diminution du désordre et la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [39].

#### IV.2.4.4. Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption

La physisorption et la chimisorption sont des types d'interactions qui expliquent le comportement d'adsorption des inhibiteurs. En générale, l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone X48 se produit en remplaçant l'eau par des molécules inhibitrices.

Dans cette partie on détermine les paramètres thermodynamique d'adsorption ( $K_{ads}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) à la concentration optimale  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M dans l'intervalle de température allant de 298 à 328 K.

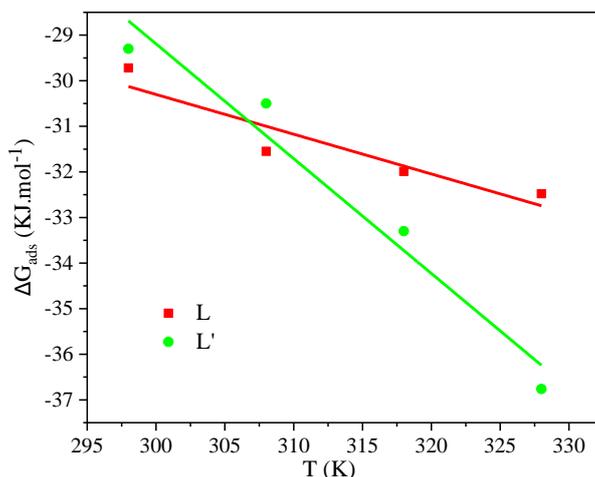
La constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est calculée selon la relation suivante:

$$K_{ads} = \frac{1}{c} \times \frac{\theta}{1-\theta} \quad (15)$$

L'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) est déterminée à partir de l'équation (12).

La figure IV.24 présente la variation de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température (T).  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  qui représentent la pente et l'ordonné respectivement sont déterminés à partir de la relation suivante [40]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (16)$$



**Figure IV.24:** Variation de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température.

Le tableau IV.11 résume les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L et L' sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes températures.

**Tableau IV.11:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes températures.

| Ligands | T (K) | $K_{ads} \cdot 10^{-3}$ ( $M^{-1}$ ) | $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol.K) |
|---------|-------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| L       | 298   | 2.93                                 | 29.75                              | -4.14                             | -87                                |
|         | 308   | 4.04                                 | 31.57                              |                                   |                                    |
|         | 318   | 3.24                                 | 32.01                              |                                   |                                    |
|         | 328   | 2.68                                 | 32.50                              |                                   |                                    |
| L'      | 298   | 2.46                                 | 29.32                              | 46.35                             | -252                               |
|         | 308   | 2.68                                 | 31.52                              |                                   |                                    |
|         | 318   | 5.31                                 | 33.32                              |                                   |                                    |
|         | 328   | 12.9                                 | 36.79                              |                                   |                                    |

On note que les valeurs de la constante d'adsorption pour les deux ligands L et L' sont élevées. Ceci peut être attribué à la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone X48. Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  varient entre -29.32 kJ/mol et -36.76 kJ/mol confirmant la dominance de l'adsorption chimique avec l'accroissement de la température [41].

La valeur positive de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) indique que l'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface de l'acier au carbone est endothermique. Ce processus est dû à la chimisorption tandis qu'un processus exothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut être attribué à la physisorption, ou à la chimisorption [42]. Dans un processus exothermique, la physisorption peut être distinguée de la chimisorption en considérant la valeur absolue de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ . Pour la physisorption,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  est inférieur à 40 kJ/mol tandis que pour la chimisorption,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  approche de 100 kJ/mol [42].

La valeur de l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) de L est négative (-4.14 kJ/mol) indique que la nature d'adsorption entre le L et le métal est la physisorption et que le processus est exothermique. Tandis que la valeur positive de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  (46.35 (kJ/mol)) pour L' montre que les molécules sont chimisorbées sur la surface métallique et la dissolution de l'acier au carbone X48 est endothermique [43].

Les valeurs d'entropie élevées et négatives ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) montrent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse représente une étape d'association plutôt qu'une étape de dissociation, ce qui signifie qu'une diminution du désordre se produit en passant des réactifs au complexe activé (fer-molécule inhibitrice) dans la solution [44, 45].

### IV.3. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB)

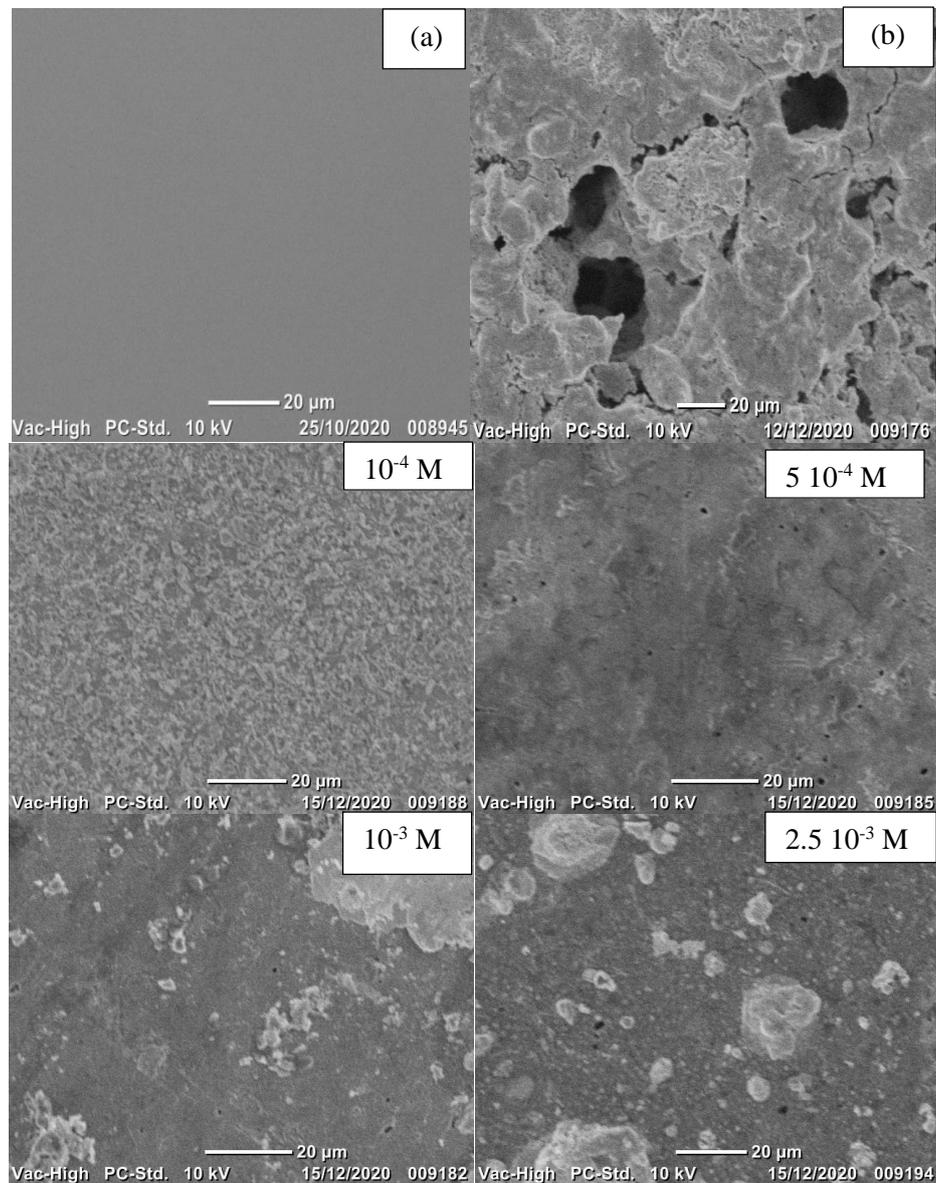
Afin de pouvoir caractériser l'état de surface de l'acier au carbone X48 avant et après immersion dans HCl 1 M en absence et en présence des deux ligands étudiés L et L', nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque et ceux traités.

#### IV.3.1. Observation de la surface de l'acier au carbone X48 par MEB

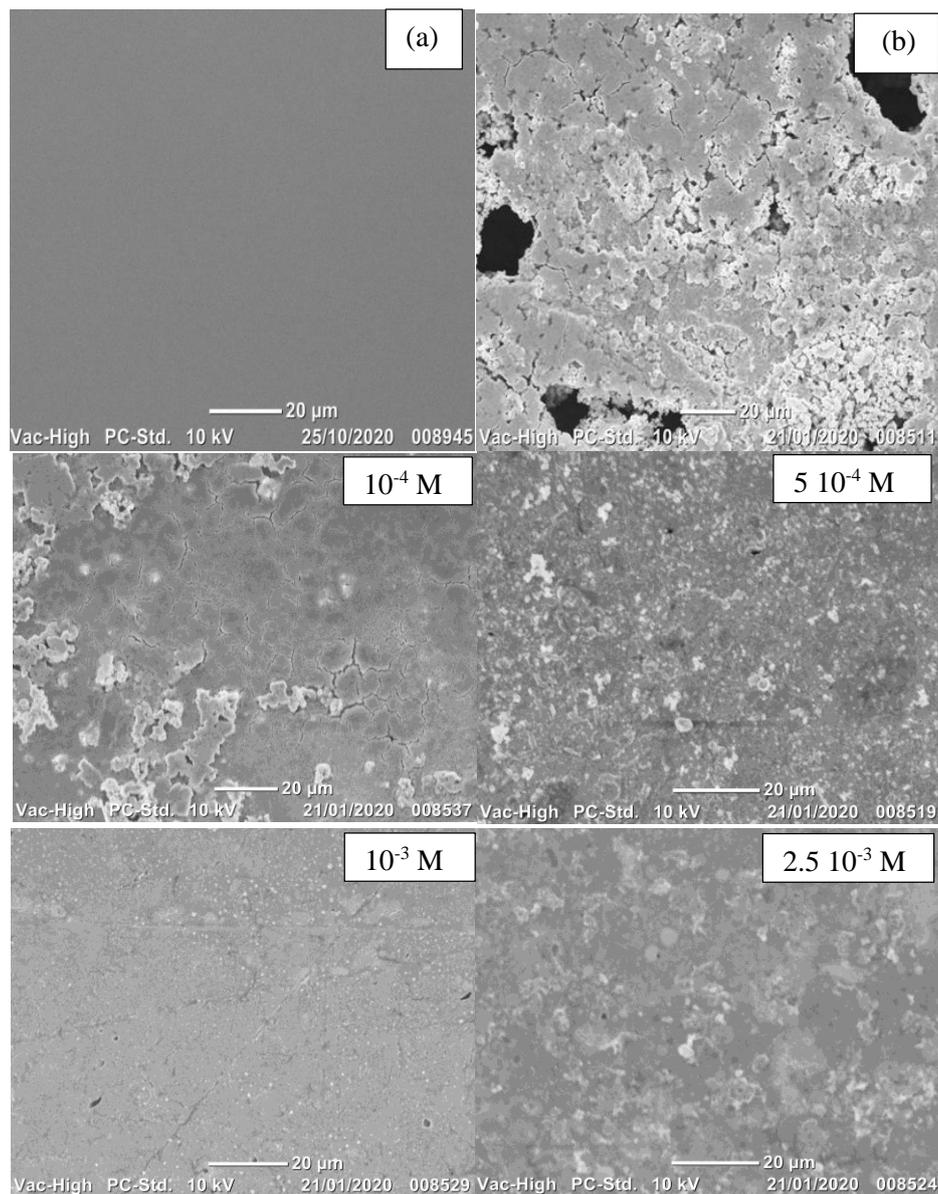
Etat de surface de l'acier au carbone X48 après polissage avec du papier abrasif à différentes granulométries est présenté sur les figures IV.25a et 26a. La surface propre et bien polie ne présente aucun signe de détérioration.

Les morphologies d'attaque de corrosion en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs synthétisés après 2 mois d'immersion sont présentées sur les figures IV.25-IV.26.

En effet, nous remarquons sur les images de la surface de l'acier après 2 mois d'immersion dans HCl 1 M seul (figures IV.25b-IV.26b) des taches noires correspondant aux piqûres de corrosion ainsi que des zones grises et blanches qui correspondent à la formation de produits de corrosion [46, 47]. Ceci confirme clairement que l'acier a subi une corrosion en absence d'inhibiteur. Par contre, en présence des inhibiteurs on observe sur les micrographies de la surface de l'acier au carbone X48 après 2 mois d'immersion en milieu HCl 1 M en présence de  $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M de L et L' (Figures IV.25 -IV.26) que la surface est recouverte d'un film protecteur [32, 48]. Nous constatons que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Ceci montre clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption des molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier au carbone X48 qui ralentit le processus de corrosion dans la solution corrosive.



**Figure IV.25:** Micrographies (MEB) de la surface de l'acier au carbone X48 (a), après 2 mois d'immersion dans HCl seul (b) et avec différentes concentration de L.



**Figure IV.26 :** Micrographies (MEB) de la surface de l'acier au carbone X48 (a), après 2 moins d'immersion dans HCl seul (b) et avec différentes concentration de L'.

## IV.4. Etude théorique par la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM).

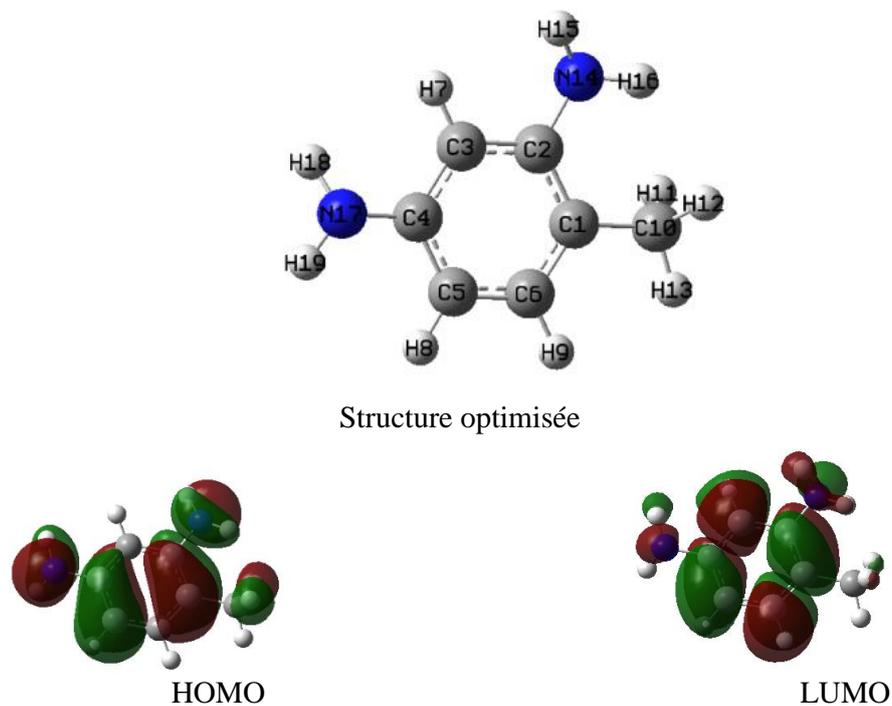
### IV.4.1. Etude théorique par DFT

La théorie des fonctionnelles de la densité (DFT) est une méthode utile pour reconnaître la structure moléculaire optimisée, les paramètres électroniques et les centres réactifs de la molécule. Cette méthode est utilisée pour analyser la possibilité d'échange d'électrons entre l'inhibiteur et la surface métallique dans l'étude de l'inhibition de la corrosion. C'est pour cette raison et pour infirmer ou confirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques utilisées nous avons étudié par DFT l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition des composés étudiés L, L' et l'amine. Les calculs détaillés des structures moléculaires inhibitrices sont réalisés avec le programme Gaussian09, basé sur la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT), avec l'ensemble de base (6-31G)/(d,p) et la fonction de corrélation B3LYP.

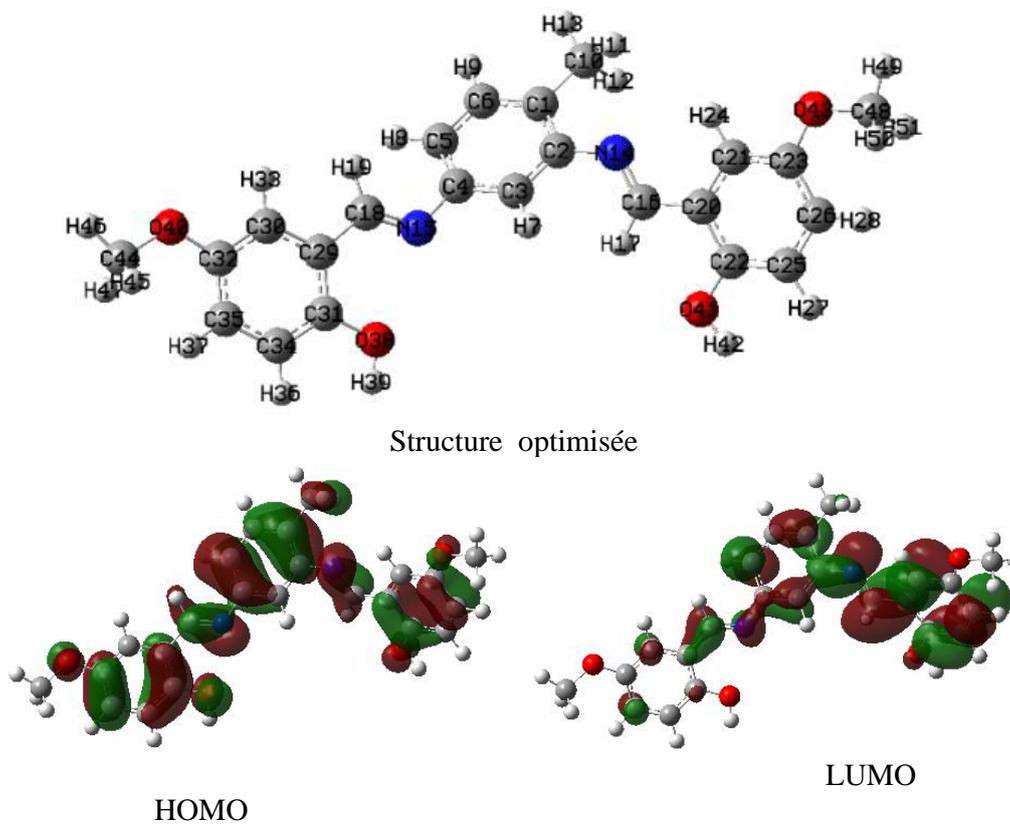
#### IV.4.1.1. Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire

Il est bien connu que HOMO est liée à l'énergie d'ionisation (I) fournissant des informations sur les sites de la molécule qui sont plus susceptibles de donner des électrons à l'orbitale appropriée d'une molécule accepteur. Par contre LUMO est liée à l'affinité électronique (A) montrant les sites les plus susceptibles d'accepter des électrons d'espèces donneuses appropriées [49].

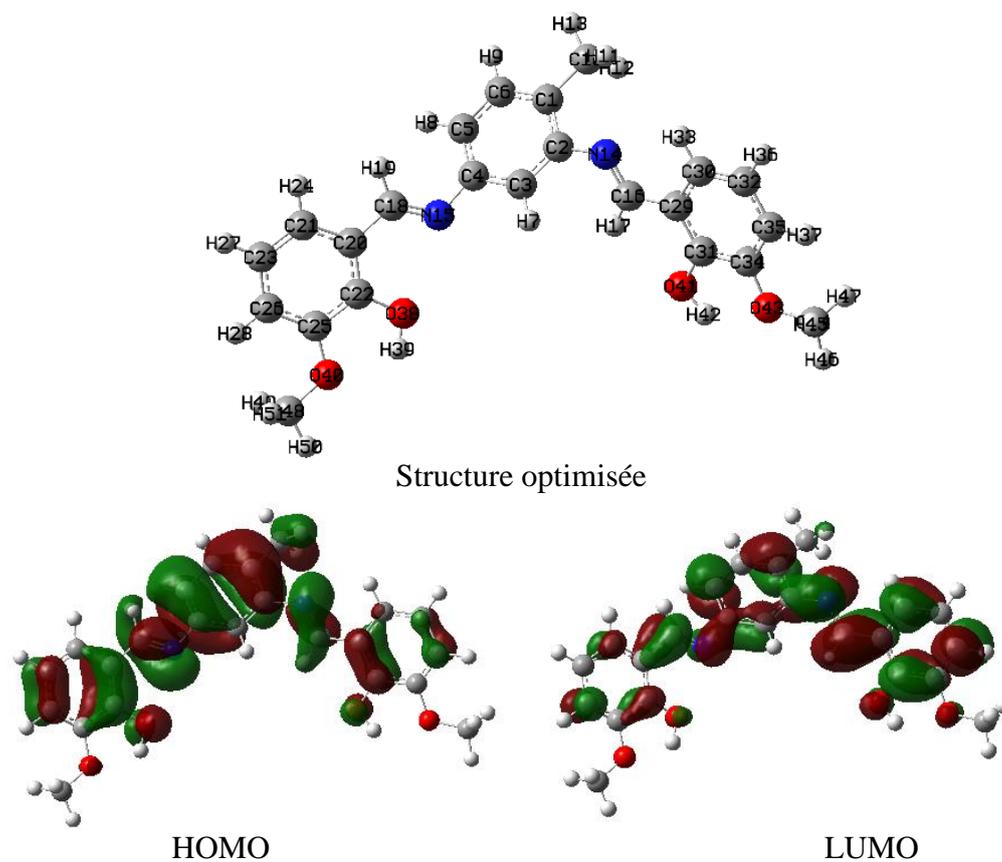
Les figures IV.27-IV.29 représentent les structures optimisées et les distributions de densités d'orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de l'amine, L et L' obtenues par la méthode B3LYP/6-31G (d, p). On constate clairement que la distribution de l'énergie HOMO de l'amine, des molécules L et L' est principalement répartie sur toutes les molécules sauf le groupement CH<sub>3</sub> pour L et le groupement OCH<sub>3</sub> pour L'. Par contre celle de l'LUMO elle englobe toutes les molécules de l'amine, L et L' à l'exception de CH<sub>3</sub> pour les trois composés, de OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub> pour L et L' et le OH pour L.



**Figure IV.27:** Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de l'amine donnée par B3LYP / 6-31G (d p).



**Figure IV.28:** Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L donnée par B3LYP / 6-31G (d p).



**Figure IV.29:** Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L' donnée par B3LYP / 6-31G (d p).

Les paramètres chimiques quantiques sont calculées selon les équations ci-dessous [15, 50].

$$I = -E_{HOMO} \quad (17)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (18)$$

$$\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (19)$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (20)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (21)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe^-} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe^-} + \eta_{inh})} \quad (22)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (23)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (24)$$

où:

I: Energie d'ionisation (eV)

A: Affinité électronique (eV)

$\Delta E_{GAP}$ : Energie de gap (eV)

$\chi$ : Electronegativité (eV)

$\eta$ : Dureté globale (eV)

$\Delta N$ : Nombre d'électrons transférés

$\chi_{Fe}$ : Electronegativité de fer 7 eV

$\eta_{Fe}$ : Dureté égale à zéro eV

$\chi_{inh}$ : Electronegativité de l'inhibiteur (eV).

$\omega$ : Indice d'électrophilicité (eV)

$\sigma$ : Mollesse ((eV)<sup>-1</sup>)

Les valeurs des paramètres chimiques quantiques calculés pour l'amine, L et L' dans la phase gazeuse et aqueuse sont rassemblées dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12:** Paramètres chimiques quantiques calculés pour l'amine, L et L' dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p).

| Paramètres quantiques          | Amine         |               | L             |               | L'            |               |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                | Phase Gazeuse | Phase Aqueuse | Phase gazeuse | Phase Aqueuse | Phase gazeuse | Phase aqueuse |
| $E_{Tot}$ (eV)                 | -10403.64     | -10403.91     | -35376.20     | -35380.92     | -35380.38     | -35381.19     |
| $E_{HOMO}$ (eV)                | -4.98         | -5.12         | -5.23         | -5.56         | -5.22         | -5.67         |
| $E_{LUMO}$ (eV)                | -0.64         | -0.39         | -1.32         | -1.69         | -1.22         | -1.61         |
| $\Delta E_{GAP}$ (eV)          | 4.34          | 4.73          | 3.91          | 3.87          | 4.00          | 4.06          |
| $\mu$ (Debye)                  | 1.13          | 1.47          | 4.51          | 6.12          | 4.66          | 5.91          |
| I (eV)                         | 4.98          | 5.12          | 5.23          | 5.56          | 5.22          | 5.67          |
| A (eV)                         | 0.64          | 0.39          | 1.32          | 1.69          | 1.22          | 1.61          |
| $\chi$ (eV)                    | 2.81          | 2.75          | 3.27          | 3.62          | 3.22          | 3.64          |
| $\eta$ (eV)                    | 2.17          | 2.36          | 1.95          | 1.93          | 2.00          | 2.03          |
| $\sigma$ ((eV) <sup>-1</sup> ) | 0.46          | 0.42          | 0.51          | 0.52          | 0.50          | 0.49          |
| $\omega$ (eV)                  | 1.81          | 1.60          | 2.74          | 3.39          | 2.59          | 3.26          |
| $\Delta N$                     | 0.96          | 0.90          | 0.95          | 0.87          | 0.94          | 0.83          |

Les faibles valeurs d' $E_{LUMO}$  caractérisent la susceptibilité d'un inhibiteur à accepter des électrons de la surface métallique et assurent une efficacité d'inhibition élevée alors que de faibles valeurs de la différence entre les énergies HOMO et LUMO ( $\Delta E_{GAP}$ ) facilitent l'adsorption des inhibiteurs [51].

Il ressort du tableau IV.12 que les valeurs  $E_{\text{HOMO}}$  diminuent dans l'ordre: Amine  $>$  L  $>$  L', indiquant ainsi que les inhibiteurs peuvent donner des électrons à la surface du métal et révèlent une bonne efficacité dans l'ordre L'  $>$  L  $>$  Amine [52]. D'un autre côté, les faibles valeurs de  $E_{\text{LUMO}}$  de l'amine, L et L' (-0.39 (eV), -1.69 (eV) et -1.61 (eV)) respectivement augmentent la probabilité que les molécules acceptent les électrons [49].

Les résultats trouvés à partir des calculs quantiques indiquent que les trois composés: l'amine, L et L' ont des faibles valeurs de l'écart d'énergie. Cet écart diminue dans l'ordre suivant amine  $>$  L'  $>$  L (4.73 (eV), 4.06 (eV) et 3.87 (eV)) ce qui indique que la stabilité du complexe formé sur la surface métallique obéit à l'ordre L  $>$  L'  $>$  amine. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus de l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs ( $E_{\text{I}_p}(\text{L}) = 88\%$ ,  $E_{\text{I}_p}(\text{L}') = 85\%$   $E_{\text{I}_p}(\text{amine}) = 46\%$ ) [43].

L'inhibition a lieu suite à l'adsorption des molécules des composés étudiés sur la surface métallique. Un processus de quasi-substitution se produit entre les molécules d'inhibiteurs et les molécules d'eau sur la zone d'acier, avec la désorption des molécules d'eau du métal [53].

D'autres paramètres quantiques tel que la dureté absolue ( $\eta$ ) et la mollesse ( $\sigma$ ) peuvent influencer sur l'efficacité inhibitrice. La dureté absolue ( $\eta$ ) est approximativement égale à  $\Delta E/2$  et peut être définie selon le principe chimique de la dureté absolue et la mollesse (HSAB). Il fournit des informations sur la réactivité des molécules. Une valeur élevée de la dureté absolue ( $\eta$ ) indique une stabilité élevée et une faible réactivité tandis que la valeur élevée de la mollesse ( $\sigma$ ) montre que la molécule à une forte réactivité [50, 54].

Les résultats obtenus montrent que l'amine a la plus faible réactivité chimique par rapport à L et L'. L'efficacité inhibitrice des ligands L et L' est de l'ordre de 88 % et 85 % respectivement. Ceci est en bon accord avec la faible valeur de la dureté globale (1.93 eV et 2.03 eV) et de la grande valeur de la mollesse (0.52 et 0.49) (Tableau IV.12). Ces résultats corroborent avec la littérature [50, 55].

Selon le principe d'électronégativité ( $\chi$ ) de Sanderson, la faible différence d'électronégativité entre le métal et l'inhibiteur augmente la réactivité de l'inhibiteur [56]. L'efficacité inhibitrice des deux ligands étudiés suit l'ordre suivant: L  $>$  L'.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) est une mesure de la polarité des liaisons covalentes, qui est associée à la distribution des électrons dans les molécules. Plus le moment dipolaire ( $\mu$ ) de la molécule inhibitrice est supérieur au moment dipolaire de l'eau (1.88 Debye) plus l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique devient forte. L'adsorption

des molécules de L est plus forte que celle de L'. Ceci est confirmé par les valeurs des moments dipolaires (Tableau IV.12) [57, 58].

Selon la littérature les molécules inhibitrices ont une forte tendance à donner des électrons au métal, si  $0 < \Delta N < 3.6$  [59]. La valeur élevée de l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) reflète la capacité des molécules inhibitrices d'accepter les électrons. Les résultats obtenus montrent que le nombre d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) des molécules inhibitrices étudiées sont inférieurs à 3.6. Ceci suggère la facilité du transfert d'électrons de l'inhibiteur à l'orbitale d vide de la surface métallique.

Selon les résultats obtenus dans les deux phases aqueuse et gazeuse (Tableau IV.12), on n'observe pas de différences significatives dans les paramètres quantiques chimiques calculés sauf pour le moment dipolaire ( $\mu$ ). Ce dernier a augmenté lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse. La polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule solvant explique cette augmentation

#### IV.4.1.2. Charges de Mulliken et analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)

Les charges de Mulliken des atomes et l'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) sont utilisées pour déterminer la distribution des charges dans la structure moléculaire et localiser les sites actifs. Généralement l'analyse de charge NBO c'est la méthode la plus efficace pour étudier la liaison intra et intermoléculaire et les interactions entre les atomes. Elle donne des informations sur le transfert de charge dans les systèmes moléculaires [60].

Les tableaux IV.13-IV.15 regroupent les charges de Mulliken et NBO calculées pour les composés étudiés (amine, L et L'). Les atomes d'hydrogène et certains atomes de carbone présentent des charges positives, tandis que les atomes de carbone du groupe méthyl de l'amine et des groupes methoxy des ligands L et L' présentent des charges négatives. Les atomes d'azote et d'oxygène ont des charges négatives pour l'amine, L et L'. Ces atomes peuvent donner des interactions électroniques sur la surface métallique.

**Tableau IV.13:** Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour l'amine.

| Atomes | Phase gazeuse      |               | Phase aqueuse      |               |
|--------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
|        | Charge de Mulliken | Charge de NBO | Charge de Mulliken | Charge de NBO |
| H18    | 0.251              | 0.397         | 0.273              | 0.411         |
| N17    | -0.659             | -0.849        | -0.680             | -0.865        |
| H19    | 0.253              | 0.398         | 0.274              | 0.411         |
| H15    | 0.251              | 0.399         | 0.274              | 0.413         |
| N14    | -0.664             | -0.850        | -0.683             | -0.863        |
| H16    | 0.255              | 0.401         | 0.274              | 0.413         |
| H11    | 0.121              | 0.242         | 0.119              | 0.242         |
| H12    | 0.101              | 0.228         | 0.117              | 0.238         |
| H13    | 0.109              | 0.245         | 0.115              | 0.248         |
| C10    | -0.398             | -0.704        | -0.401             | -0.709        |
| C4     | 0.265              | 0.181         | 0.248              | 0.173         |
| C2     | 0.222              | 0.193         | 0.208              | 0.186         |

**Tableau IV.14:** Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour L

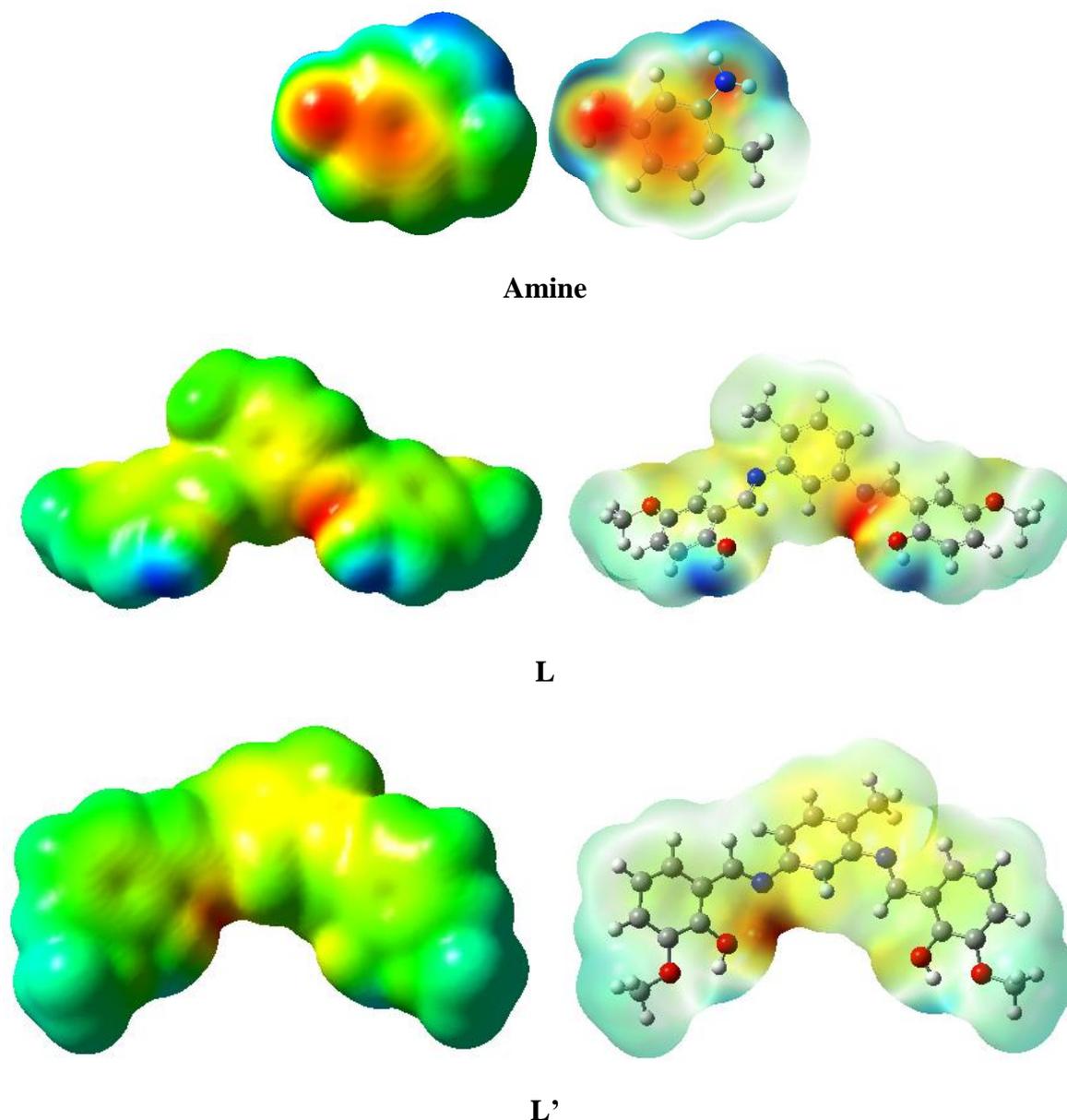
| Atomes | Phase gazeuse      |               | Phase aqueuse      |               |
|--------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
|        | Charge de Mulliken | Charge de NBO | Charge de Mulliken | Charge de NBO |
| H49    | 0.125              | 0.233         | 0.125              | 0.213         |
| H51    | 0.108              | 0.203         | 0.124              | 0.213         |
| H50    | 0.108              | 0.203         | 0.134              | 0.237         |
| C48    | -0.076             | -0.327        | -0.092             | -0.333        |
| O43    | -0.522             | -0.521        | -0.541             | -0.534        |
| O41    | -0.567             | -0.699        | -0.560             | -0.698        |
| H42    | 0.318              | 0.495         | 0.341              | 0.510         |
| N14    | -0.491             | -0.499        | -0.501             | -0.454        |
| C16    | 0.120              | 0.105         | 0.099              | 0.106         |
| H17    | 0.111              | 0.210         | 0.097              | 0.195         |
| N15    | -0.461             | -0.416        | -0.508             | -0.469        |
| C18    | 0.103              | 0.098         | 0.128              | 0.110         |
| H19    | 0.075              | 0.182         | 0.111              | 0.212         |
| O38    | -0.528             | -0.665        | -0.538             | -0.711        |
| H39    | 0.312              | 0.487         | 0.347              | 0.517         |
| O40    | -0.524             | -0.523        | -0.541             | -0.534        |
| C44    | -0.077             | -0.327        | -0.092             | -0.334        |
| H46    | 0.125              | 0.233         | 0.124              | 0.212         |
| H45    | 0.109              | 0.204         | 0.134              | 0.237         |
| H47    | 0.109              | 0.203         | 0.124              | 0.212         |

**Tableau IV.15:** Charges atomiques de Mulliken et NBO calculées pour L'

| Atomes | Phase gazeuse      |               | Phase aqueuse      |               |
|--------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
|        | Charge de Mulliken | Charge de NBO | Charge de Mulliken | Charge de NBO |
| H50    | 0.128              | 0.233         | 0.133              | 0.218         |
| H49    | 0.119              | 0.210         | 0.142              | 0.241         |
| H51    | 0.119              | 0.210         | 0.133              | 0.218         |
| O40    | -0.564             | -0.552        | -0.567             | -0.552        |
| C48    | -0.077             | -0.322        | -0.091             | -0.327        |
| H39    | 0.331              | 0.506         | 0.347              | 0.518         |
| O38    | -0.531             | -0.662        | -0.562             | -0.686        |
| N15    | -0.459             | -0.418        | -0.501             | -0.458        |
| C18    | 0.098              | 0.099         | 0.095              | 0.106         |
| H19    | 0.072              | 0.181         | 0.096              | 0.195         |
| N14    | -0.498             | -0.452        | -0.513             | -0.471        |
| C16    | 0.123              | 0.106         | 0.122              | 0.111         |
| H17    | 0.111              | 0.211         | 0.109              | 0.210         |
| O41    | -0.569             | -0.696        | -0.581             | -0.706        |
| H42    | 0.335              | 0.512         | 0.351              | 0.524         |
| O43    | -0.565             | -0.552        | -0.566             | -0.550        |
| C44    | -0.077             | -0.332        | -0.091             | -0.327        |
| H46    | 0.127              | 0.233         | 0.133              | 0.218         |
| H47    | 0.119              | 0.210         | 0.133              | 0.218         |
| H45    | 0.119              | 0.210         | 0.124              | 0.241         |

#### IV.4.1.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est utilisé pour préciser les sites actifs responsables aux attaques électrophiles et nucléophiles. La figure IV.30 présente le graphique 3D correspondant au MEP de l'amine, L et L'. Les couleurs rouge et jaune sont liés à une région chargée négativement et correspondent aux sites nucléophiles, les couleurs bleue et bleue claire sont liés à une région chargée positivement et correspondent aux sites électrophiles, tandis que la couleur verte est lié à une région neutre [61]. Les sites nucléophiles sont centrées sur les atomes d'azote des groupes imine et les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et les atomes d'oxygène des groupes hydroxyle pour L et L'. Ces résultats sont liés aux charges de Mulliken, l'analyse de NBO et l'analyse OMF.

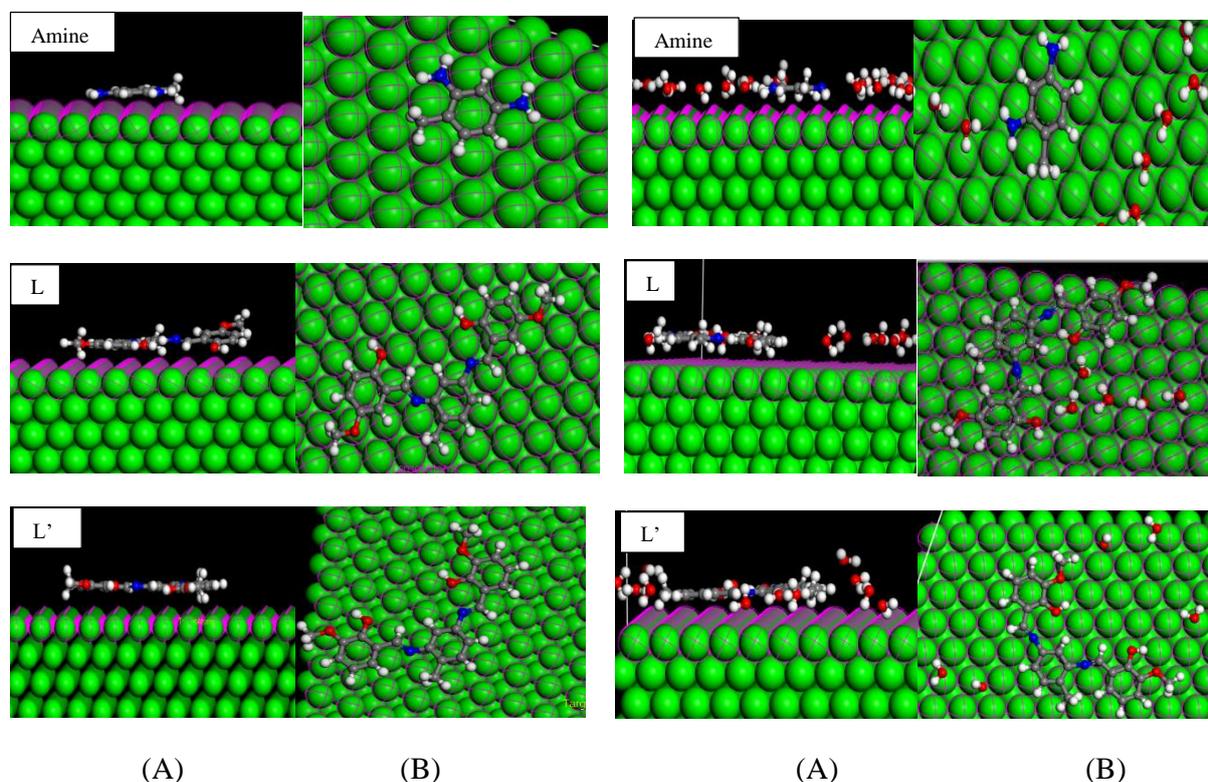


**Figure IV.30:** Cartographie MEP des molécules étudiées

#### IV.4.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

De nos jours, la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) est une approche théorique puissante couramment utilisée pour une meilleure compréhension des systèmes d'inhibition de la corrosion. Elle fournit des informations sur les modes d'interaction, l'orientation des inhibiteurs et d'autres paramètres lorsque les molécules étudiées interagissent avec le fer [46]. Afin d'obtenir plus d'information sur le comportement d'adsorption de l'amine, L et L' sur la surface de fer, nous avons utilisé la SDM à l'aide du logiciel Matériel Studio. Nous avons choisi la surface Fe (110) pour la simulation [62, 63].

La simulation des molécules selon les systèmes (Inh/Fe (110)) et (Inh/Fe (110)/30 H<sub>2</sub>O) a été réalisée à l'aide du champ de force COMPASS dans une boîte de simulation (39,71 × 39,71 × 23,10 Å). La figure IV.31 présente les vues de dessus et de profil de la plus stable configuration pour l'adsorption des trois molécules sur la surface Fe (110). Les molécules inhibitrices L et L' s'adsorbent presque parallèlement à la surface Fe (110) à l'état gazeux et à l'état liquide en fournissant la plus grande zone de blocage pour le fer contre la solution agressive par rapport à l'amine. On peut dire que plus la taille des molécules est grande plus les molécules ont une grande affinité à s'adsorber sur la surface métallique. La présence de plusieurs sites actifs tels que les électrons non liants présents sur les atomes d'azote et les groupes methoxy et hydroxy des molécules inhibitrices augmentent la tendance de ces composés à donner leurs électrons aux orbitales d vacantes des atomes de fer et produire des interactions fortes entre les molécules inhibitrices et les atomes de fer [49, 64].



**Figure IV.31:** Configurations d'équilibre d'adsorption des molécules étudiées (amine, L et L') sur la surface Fe (110) (A) vue de profil (B) vue de dessus en absence et en présence d'H<sub>2</sub>O

Les énergies de la simulation ont été regroupées dans le tableau IV.16. Elles comprennent l'énergie totale ( $E_{\text{tot}}$ ) du système de simulation, l'énergie d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) est l'énergie nécessaire pour que le composé soit adsorbé sur la surface du métal et l'énergie de déformation ( $E_{\text{def}}$ ) qui rapporte l'énergie libérée lorsque les composés adsorbés sont détendus

sur la surface du substrat. Selon la littérature [11, 26] les valeurs faibles de l'énergie totale reflètent la stabilité des molécules tandis que le signe négatif et les valeurs élevées de l'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) démontrent la spontanéité de l'interaction entre les molécules et la surface métallique ainsi que la forte adsorption. Il ressort clairement que l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) et l'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) augmentent en passant de l'état gazeux à l'état liquide tandis que l'énergie de déformation ( $E_{def}$ ) diminue. On constate que L et L' ont des énergies d'adsorption plus élevées que l'amine. Ceci confirme leurs forte adsorption sur la surface du métal.

**Tableau IV.16:** Valeurs des énergies calculées entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface du Fe (110) en absence et en présence d'eau.

| Système                | inh/Fe(110) |         |         | inh/Fe(110)/H <sub>2</sub> O |         |         |
|------------------------|-------------|---------|---------|------------------------------|---------|---------|
|                        | Amine       | L       | L'      | Amine                        | L       | L'      |
| Composé                |             |         |         |                              |         |         |
| Energie totale         | -100.49     | -263.02 | -229.29 | -500.64                      | -646.88 | -609.35 |
| Energie d'adsorption   | -79.59      | -350.41 | -349.13 | -483.05                      | -737.57 | -732.49 |
| Energie de déformation | -1.25       | -124.13 | -121.85 | -8.79                        | -113.28 | -113.62 |

Selon H. Lgaz et coll. [51] les distances des liaisons entre les hétéroatomes des molécules inhibitrices et l'atome du fer comprises entre 1 et 3.5 Å indiquent que les molécules sont chimisorbées à la surface du métal. Par contre la physisorption est obtenue à des distances supérieures à 3.5 Å.

Le tableau IV.17 montre que toutes les distances de liaison présentées sont inférieures à 3,5 Å. Cela indique qu'une forte liaison chimique s'est formée entre les hétéroatomes de la molécule inhibitrice et les atomes de Fer. Ces résultats confirment la chimisorption des molécules inhibitrices [49, 65, 66].

Ces résultats fournissent une preuve supplémentaire d'une forte association entre les groupes fonctionnels, les hétéroatomes et les performances inhibitrices. Le composé avec des groupes hydroxy et méthoxy dans sa structure moléculaire semble avoir une influence marquée sur le processus d'inhibition de la corrosion [64].

**Tableau IV.17:** Distance entre les hétéroatomes des trois molécules inhibitrices et les atomes de fer sur le plan (1 1 0).

| Composés | Système  | Distance (Å°)<br>inh/Fe | Distance (Å°)<br>inh/Fe/H <sub>2</sub> O |
|----------|----------|-------------------------|--|
| Amine    | Fe---N14 | 3.2                     | 3.2                                      |
|          | Fe---N17 | 3.1                     | 3.2                                      |
| L        | Fe---O38 | 3.14                    | 3.04                                     |
|          | Fe---O40 | 2.9                     | 2.8                                      |
|          | Fe---O41 | 2.9                     | 2.9                                      |
|          | Fe---O43 | 3.1                     | 2.9                                      |
|          | Fe---N14 | 3.2                     | 2.9                                      |
|          | Fe---N15 | 3.3                     | 3.03                                     |
| L'       | Fe---O38 | 3.01                    | 3.01                                     |
|          | Fe---O40 | 3.2                     | 2.9                                      |
|          | Fe---O41 | 3                       | 2.9                                      |
|          | Fe---O43 | 2.9                     | 2.9                                      |
|          | Fe---N14 | 3.4                     | 3.2                                      |
|          | Fe---N15 | 3.2                     | 3.2                                      |

Les résultats obtenus par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Il ressort de l'ensemble de tous les résultats obtenus qui montrent une excellente cohérence que les taux d'inhibition des ligands L et L' sont élevés et très proches. La structure des molécules L et L' notamment la position du groupement hydroxyle affecte peu le comportement à la corrosion de l'acier étudié en présence de ces deux composés. Les bases de Schiff dérivées du 2,4-diaminotoluène et du 2-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde ou du 2-hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde sont de très bons inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1M. Les composés 2,2'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène)) bis(4-méthoxyphénol) (L) et 6,6'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène)bis(azanylylidène)) bis (méthanylylidène))bis(4-méthoxy phénol) (L') sont promoteurs pour réduire les phénomènes de corrosion dans l'industrie.

**Références**

- [1]: R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet; *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 560-572.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2014.994514>
- [2]: M. Sarıgül, S.E. Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakaş, M. Kurtoglu; *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 520-529.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.016>
- [3]: S. Kumar, A. Hansda, A. Chandra, A. Kumar, M. Kumar, M. Sithambaresan, S.H. Faizi, V. Kumar, R.P. John; *Polyhedron* 134 (2017) 11-21.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.055>
- [4]: L.T. Servedio, J.S. Lawton, T.A. Zawodzinski; *J. Appl. Electrochem.* (2020)  
<https://doi.org/10.1007/s10800-020-01459-4>
- [5]: S.W. Hwang, Y. Chen; *Macromolecules.* 34 (2001) 2981-2986.  
<https://doi.org/10.1021/ma001855z>
- [6]: Z. Zhou, R.G. Parr; *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5720-5724.  
<https://doi.org/10.1021/ja00171a007>
- [7]: K. Fukui *Angew. Chemistry International Edition.* 21 (1982) 801-809.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 801-809  
<https://doi.org/10.1002/anie.198208013>
- [8]: A.M. Fahim, M.A. Shalaby; *J. Mol. Struct.* 1176 (2019) 408-421.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.087>
- [9]: N. Zulfareen, K. Kannan, T. Venugopal, S. Gnanavel; *Arab. J. Chem.* 9 (1) (2016) 121-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.023>
- [10]: N.Z.N. Hashim, M.A.M. Kaha, K. Kassim, Z. Embong, E.H. Anouar; *J. Mol. Struct.* 1222 (2020) 128899.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128899>
- [11]: N.C. Okey, N.L. Obasi, P.M. Ejikeme, D.T. Ndinteh, P. Ramasami, E-S.M. Sherif, E.D. Akpan, E.E. Ebenso; *J. Mol. Liq.* 315 (2020) 113773.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113773>
- [12]: R. Mohan, A. Joseph; *Egypt. J. Pet.* 27 (1) (2016) 11-20.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.12.003>
- [13]: X.Wang, H. Yang F. Wang; *Corros. Sci.* 53 (2011) 113–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029>

[14]: B. Tan, S. Zhang, Y. Qiang, L. Guo, L. Feng, C. Liao, Y. Xu, S. Chen; *J. Colloid Interface Sci.* 526 (2018) 268–280.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.092>

[15]: S. Pareek, D. Jain, S. Hussain, A. Biswas, R. Shrivastava, S.K. Parida, H.K. Kisan, H. Lgaz, I-M. Chung, D. Behera; *Chem. Eng. Sci.* 358 (2019) 725-742.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.079>

[16]: H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, Y. Benguerba, H. Behloul, A. Çukurovali; *J. Mol. Liq.* 307 (2020) 112957.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>

[17]: Y. Meng, W. Ning, B. Xu, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, L. Li, X. Liu, J. Zhenga, Y.Zhang; *RSC Adv.* 7 (2017) 43014-43029.

<http://doi.org/10.1039/c7ra08170g>

[18]: M.A. Bedaira, M.M.B. El-Sabbaha, A.S. Foudab, H.M. Elaryian; *Corros. Sci.* 128 (2017) 54-72.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.016>

[19]: H. Elmsellem, A. Aouniti, Y. Toubi, H. Steli, M. Elazzouzi, S. Radi, B. Elmahi, Y. ElOuadi, A. Chetouani, B. Hammouti; *Der Pharma Chem.* 7 (7) (2015) 353-364.

<http://derpharmachemica.com/archive.html>

[20]: E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki; *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008)145-154.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028>

[21]: P.C. Okafora, Y. Zheng; *Corros. Sci.* 51 (2009) 850-859.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.027>

[22]: A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh; *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 603-624.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.010>

[23]: O. Olivares-Xometl, E. Álvarez-Álvarez, N.V. Likhanova, I.V. Lijanova, R.E. Hernández-Ramírez, P. Arellanes-Lozada, J.L. Varela-Caselis; *J. Adhes. Sci. Tech.* 32 (10) (2018) 1092-1113.

<http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2017.1397422>

[24]: S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim, M.A. Bedair, Mohamed A. Abbas; *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (6) (2014) 4311-4320.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.038>

[25]: S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane; *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 11042-11063.

<https://doi.org/10.20964/2017.11.65>

[26]: Q.H. Zhang, B.S. Hou, Y.Y. Li, G.Y. Zhu, H.F. Liu, G.A. Zhang; *Corros. Sci.* 164 (2020) 108346.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108346>

[27]: S. Nabatipour, S. Mohammadi, A. Mohammadi; *J. Mol. Struct.* 1217 (2020) 128367.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128367>

[28]: C. Verma, A.M. Quraishi, K. Kluza, M. Makowska-Janusik, O.L. Olasunkanmi, E.E. Ebenso; *Sci. Rep.* 7 (2017) 1-17

<http://dx.doi.org/10.1038/srep44432>

[29]: H. Ouicia, M. Tourabib, O. Benalic, C. Sellesd, C. Jamae, A. Zarroukf, F. Bentissb; *J. Electroanal. Chem.* 803 (2017) 125-134.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.018>

[30]: N. Zulfareen, K. Kannan, T.V. enugopal, S. Gnanavel; *Arab. J. Chem.* 9 (1) (2016) 121-135.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.023>

[31]: S.K. Ahmed, W.B. Ali, A.A. Khadom; *Int. J. Ind. Chem.* 10 (2019) 159-173.

<https://doi.org/10.1007/s40090-019-0181-8>

[32]: F. Boudjellal, H.B. Ouici, A. Guendouzi, O. Benali, A. Sehmi; *J. Mol. Struct.* 1199 (2020) 1-13.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127051>

[33]: S. Shahabi, S. Hamidi, J.B. Ghasemi, P. Norouzi, A. Shakeri; *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 626-639.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.137>

[34]: G. Khan, W.J. Basirun, S.N. Kazi, P. Ahmed, L. Magaji, S.M. Ahmed, G.M. Khan, M.A. Rehman; *J. Colloid Interface Sci.* 502 (2017) 134-145.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.061>

[35]: T.A. Salman, A.A. Al-Amiery, L.M. Shaker, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff; *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 8 (4) (2019) 1035-1059.

<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-14>

[36]: M. Barrahi, H. Elhartiti, A. El Mostaphi, N. Chahboun, M. Saadouni, R. Salghi, A. Zarrouk, M. Ouhssine; *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 8 (4) (2019) 937-953.

<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-9>

[37]: O. Radovici; *Proceedings of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara.* 178 (1965).

- [38]: P.R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph; Egypt. J. Pet. 27(4) (2018) 823-833.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004>
- [39]: D.K. Lavanya, F.V. Priya, D.P. Vijaya; J Fail. Anal. Preven. 20 (2020) 494-502.  
<https://doi.org/10.1007/s11668-020-00850-9>
- [40]: A.A. Abd-Elaal, S.M. Shaban, S.M. Tawfik; J. Assoc. Arab. Univ. Basic. Appl. Sci. 24 (2017) 54-65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2017.03.004>
- [41]: M.A. Hegazy, A.M. Hasan, M.M. Emara, M.F. Bakr, A.H. Youssef; Corros. Sci. 65 (2012) 67-76.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.005>
- [42]: T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon; J. Mol. Liq. 211 (2015) 1026-1038.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.031>
- [43]: C. Liang, Z. Liu, Q. Liang, G-C. Han, J. Han, S. Zhang, X-Z. Feng, J. Mol. Liq. 277 (2019) 330-340.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.095>
- [44]: A.K. Singh, M.A. Quraishi; Corros. Sci. 52 (2010) 152-160.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>
- [45]: M. Dahmani<sup>1</sup>, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer; Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1060-1069.
- [46]: A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghib, M. Chafiq, H. Oudda, Shubhalaxmi, K.S. Bhat, I. Cretescu, I.H. Ali, R. Marzouki, I-M. Chung; Colloids. Surf. A. 588 (2020) 124366.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124366>
- [47]: R.S. Erami, M. Amirasra, S. Meghdadi, M. Talebian, H. Farrokhpour, K. Raeissi; Corros. Sci. 151 (2019) 190-197.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.019>
- [48]: H. Lgaz, S.K. Saha, A. Chaouiki, K. S. Bhat, R. Salghi, Shubhalaxmi, P. Banerjee, I.H. Ali, M.I. Khan, I-M. Chung; Constr. Build. Mater. 233 (2020) 117320.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117320>
- [49]: M. Murmua, S.K. Sahaa, N.C. Murmua, P. Banerjee; Corros. Sci. 146 (2019) 134-151.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>
- [50]: A. Dutta, S.K. Saha, P. Banerjee, A.K. Patra, D. Sukul; RSC Adv. 6 (2016) 74833-74844.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA03521C>

- [51]: H. Lgaz, K.S. Bhat, R. Salghi, Shubhalaxmi, S. Jodeh, M. Algarra, B. Hammouti, I. Hassan Ali, A. Essamri; *J. Mol. Liq.* 238 (2017) 71-83.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.124>
- [52]: Y. Yana, W. Li, L. Cai, B. Hou; *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5953-5960.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.065>
- [53]: C. Lai, B. Xie, L. Zou, X. Zheng, X. Ma, S. Zhu; *Results Phys.* 7 (2017) 3434-3443.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.012>
- [54]: M.R. Noor El-Din, E.A. Khamis; *J. Surfact. Deterg.* 17 (4) (2014) 795-805.  
<https://doi.org/10.1007/s11743-014-1565-6>
- [55]: S. Vikneshvaran, S. Velmathi; *J. Bio. Tribo. Corros.* 3 (19) (2017) 1-13.  
<https://doi.org/10.1007/s40735-017-0079-y>
- [56]: A.E. Aatiaoui, M. Koudad, T. Chelfi, S. Erka, M. Azzouzi, A. Aouniti, K. Savas, M. Kaddouri, N. Benchat, A. Oussaid; *J. Mol. Struct.* 1226 (2021) 129-372.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129372>
- [57]: K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu; *J. Chem. Phys.* 20 (4) (1952) 722-725.  
<https://doi.org/10.1063/1.1700523>
- [58]: E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab; *J. Electrochim. Acta.* 51(19) (2006) 3957-3968.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.010>
- [59]: S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee; *Physica E.* 66 (2015) 332-341.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.035>
- [60]: AE. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold; *Chem. Rev.* 88 (6) (1988) 6899-926.  
<https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- [61]: J. da Cunha Xavier, F.W.Q. Almeida-Neto, P.T. da Silva, A.P. de Sousa, E.S. Marinho, M.M. Marinho, J.E. Rocha, P.R. Freitas, A.C.J. de Araújo, T.S. Freitas, C.E.S. Nogueira, P. de Lima-Neto, P.N. Bandeira, A.M.R. Teixeira, H.D.M. Coutinho, H.S. dos Santos; *J. Mol. Struct.* 1227 (2021) 129692.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129692>
- [62]: G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu; *J. Mol. Liq.* 287 (2019) 110906.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110906>
- [63]: K.O. Sulaiman, A.T. Onawole, O. Faye, D.T. Shuaib; *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 342-350.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.136>
- [64]: J. Haque, V. Srivastava, D.S. Chauhan, H. Lgaz, M.A. Quraishi, *ACS Omega.* 3 (5) (2018) 5654-5668.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00455>

[65]: S.K. Saha, P. Banerjee; Mater. Chem. Front. 2 (2018) 1674-1691.

<https://doi.org/10.1039/C8QM00162F>

[66]: M. Chafiq, A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, S.L. Gaonkar, K.S. Bhat, R. Marzouki, I.H. Ali, M.I. Khan, H. Shimizu, I-M. Chung; J. Adhes. Sci. Tech. 34 (12) (2020) 1283-1314.

<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1707561>

**CHAPITRE V**

**EVALUATION DE L'ACTIVITE**

**ANTIOXYDANTE DES LIGANDS**

**L ET L'**

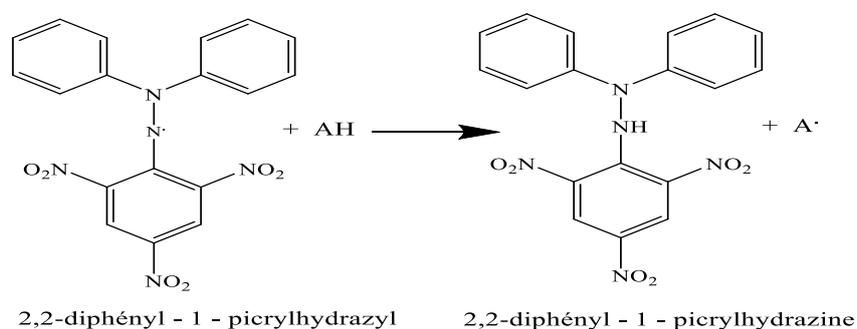
## V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES COMPOSES SYNTHETISES L ET L'

Vu la grande importance révélée des bases de Schiff dans l'application en biologie principalement comme antioxydants, nous nous sommes intéressées à étudier le pouvoir antioxydant des deux bases de Schiff synthétisés L et L'. L'activité antioxydante de ces composés a été évaluée par des méthodes chimiques basées sur des mesures spectrophotométriques en appliquant le test de piégeage du radical libre DPPH (1, 1-diphényl-2-picryl hydrazyl), ABTS (2, 2'-azino-bis (3-éthyl benzthiazoline-6-sulfonicacid)), le radical hydroxyle OH $\cdot$ , le pouvoir réducteur et le test du blanchissement de  $\beta$ -carotène. Le test de piégeage de radical superoxyde a été étudié par voie électrochimique (voltampérométrie cyclique).

### V.1. Evaluation de l'activité antioxydante

#### V.1.1. Test du radical DPPH

L'activité antioxydante des ligands synthétisés L et L'est évaluée par le test de piégeage du radical DPPH. Il est bien connu que le 2,2-diphényl -1- picrylhydrazyl est un radical libre stable qui présente une forte absorption à 517 nm qui diminue proportionnellement avec la perte du radical d'un proton en l'échangeant avec l'antioxydant AH. Ceci entraîne un changement de couleur du violet au jaune (Schéma V.1) [1]. Le DPPH est très souvent utilisé pour mesurer l'activité de piégeage des radicaux.



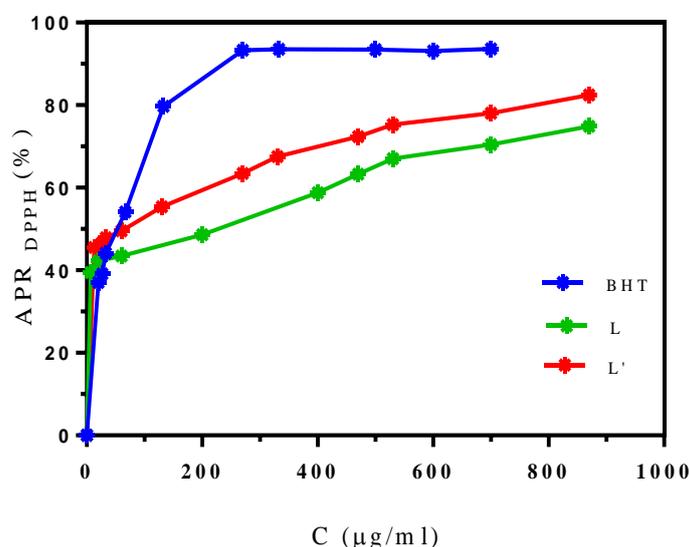
**Schéma V.1:** Reaction du 1,1-diphényl -2- picrylhydrazyl avec l'antioxydant AH.

Les effets inhibiteurs des deux bases de Schiff L et L'ainsi que le standard BHT (Hydroxytoluènebutylé) sur le DPPH dépendent de la concentration. Chaque point expérimental est exprimé en terme de valeur moyenne et d'écart-type pour un ensemble de déterminations en triple (Tableau V.1).

**Tableau V.1:** Evolution du pourcentage d'inhibition du radical DPPH (%) pour les composés L, L' et BHT.

| BHT       |          | L         |          | L'        |          |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| C (µg/ml) | DPPH (%) | C (µg/ml) | DPPH (%) | C (µg/ml) | DPPH (%) |
| 0         | 00.000   | 0         | 00.000   | 0         | 00.000   |
| 20        | 37.027   | 7         | 39.448   | 13        | 45.550   |
| 27        | 39.130   | 20        | 42.306   | 26        | 46.543   |
| 33        | 44.133   | 60        | 43.470   | 33        | 47.8760  |
| 67        | 54.137   | 200       | 48.621   | 60        | 49.581   |
| 133       | 79.710   | 400       | 58.824   | 130       | 55.349   |
| 270       | 93.315   | 470       | 63.310   | 270       | 63.442   |
| 333       | 93.548   | 530       | 67.065   | 470       | 72.403   |
| 500       | 93.455   | 700       | 70.422   | 530       | 75.287   |
| 600       | 93.128   | 870       | 74.875   | 700       | 78.016   |
| 700       | 93.595   |           |          | 870       | 82.419   |

On constate que Le pourcentage d'activité de piégeage du radical DPPH (%) augmente avec l'augmentation de la concentration des ligands L et L' (Figure V.1).

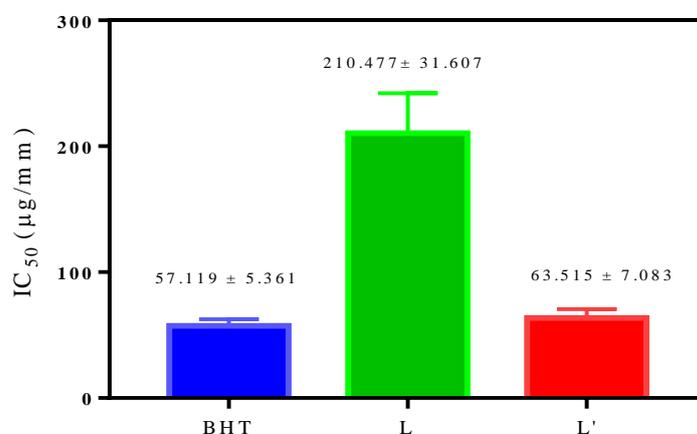


**Figure V.1:** Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et du standard BHT.

La cinétique du pourcentage d'activité antiradicalaire nous a permis de déterminer IC<sub>50</sub>, qui correspond à la concentration de L, L' et BHT nécessaire à l'inhibition de 50 % du

radical libre DPPH présent dans le milieu. On note que plus  $IC_{50}$  est faible plus l'activité antioxydante du composé est importante.

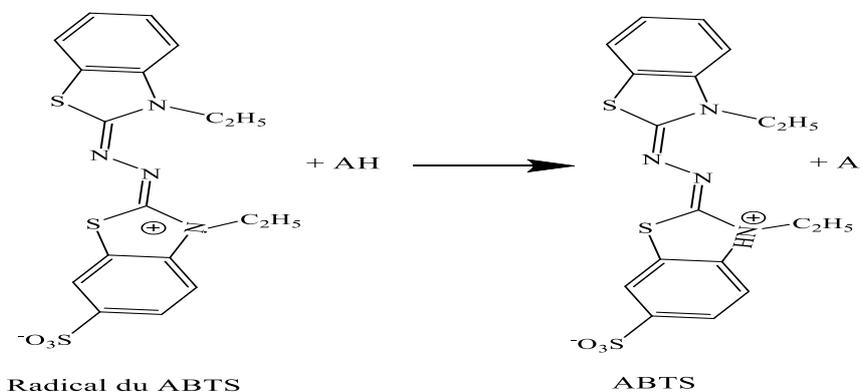
Les résultats des propriétés antioxydantes ont révélé que les deux bases de Schiff présentent une activité en tant qu'agents de radicaux libres (Figure V.2). Dans la présente étude, le ligand L' ( $IC_{50} = 63.515 \pm 7.083(\mu\text{g/ml})$ ) est plus puissant dans l'élimination des radicaux libres que son homologue L ( $IC_{50} = 210 \pm 31.607 (\mu\text{g/ml})$ ). Tandis que le standard BHT ( $IC_{50} = 57.119 \pm 5.361(\mu\text{g/ml})$ ) reste toujours le plus puissant. Cette grande différence peut s'expliquer par la grande capacité du standard BHT à réduire le radical DPPH (1 mole de BHT réduit 3 moles de radical libre DPPH), le BHT est l'un des meilleurs antioxydants [2].



**Figure V.2.** Concentration inhibitrice  $IC_{50}$  des ligands L, L' et du BHT.

### V.1.2. Test du radical ABTS

Le test du 2,2'-azino-bis (3-éthyl benzthiazoline-6-sulfonicacid) (ABTS) a presque le même principe que le test DPPH. L'antioxydant réduit l'ABTS<sup>•+</sup> en ABTS selon le schéma V.2 [3]. Le radical cation ABTS<sup>•+</sup> a une réactivité plus élevée que le DPPH<sup>•</sup>.



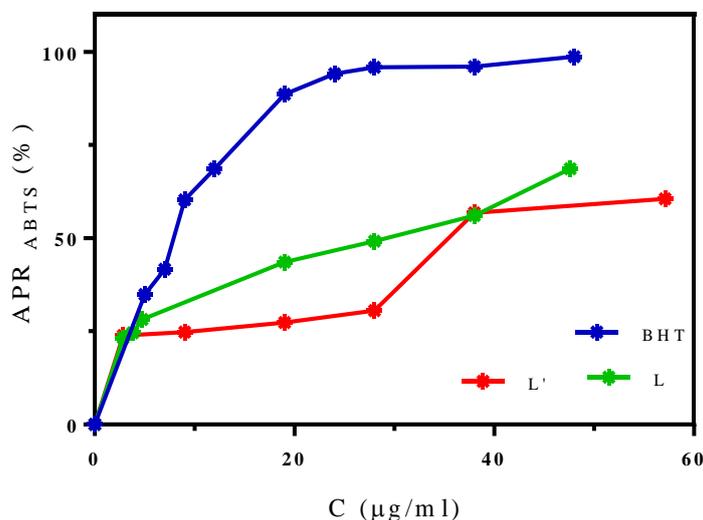
**Schéma V.2:** Reaction du 2, 2'-azino-bis (3-éthyl benzthiazoline-6-sulfonicacid) avec l'antioxydant AH.

Le tableau V.2 regroupe les valeurs du pourcentage d'inhibition du radical ABTS (%) pour les composés L, L' et BHT.

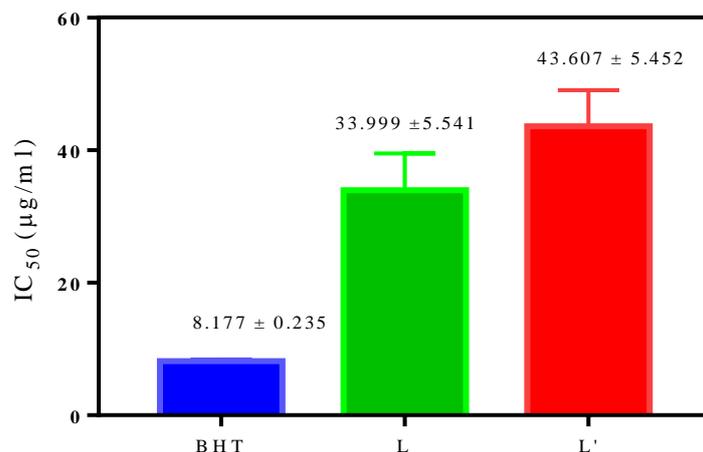
Selon la figure V.3 et le tableau V.2, on remarque que le pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et le standard BHT augmente avec l'augmentation de la concentration. La concentration inhibitrice de L ( $IC_{50} = 34 \pm 5.541$  ( $\mu\text{g/ml}$ )) est meilleure que celle du ligand L' ( $IC_{50} = 43.607 \pm 5.452$  ( $\mu\text{g/ml}$ )) (Figure V.4).

**Tableau V.2:** Evolution du pourcentage d'inhibition du radical ABTS (%) pour les composés L, L' et BHT.

| BHT                    |          | L                      |          | L'                     |          |
|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
| C ( $\mu\text{g/ml}$ ) | ABTS (%) | C ( $\mu\text{g/ml}$ ) | ABTS (%) | C ( $\mu\text{g/ml}$ ) | ABTS (%) |
| 0                      | 00.000   | 0                      | 00.000   | 0                      | 00.000   |
| 5                      | 34.851   | 3                      | 23.215   | 1                      | 22.147   |
| 7                      | 41.679   | 4                      | 24.621   | 3                      | 23.890   |
| 9                      | 60.313   | 5                      | 28.162   | 9                      | 24.789   |
| 12                     | 68.634   | 19                     | 43.620   | 19                     | 27.319   |
| 19                     | 88.573   | 28                     | 49.185   | 28                     | 30.579   |
| 24                     | 94.073   | 38                     | 56.099   | 38                     | 56.773   |
| 28                     | 95.875   | 47.6                   | 68.578   |                        |          |
| 38                     | 96.017   |                        |          |                        |          |
| 48                     | 98.672   |                        |          |                        |          |



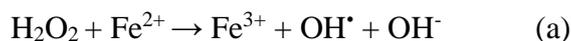
**Figure V.3:** Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et du standard BHT.



**Figure V.4:** Concentration inhibitrice IC<sub>50</sub> des ligands L, L' et du BHT

### V.1.3. Test du radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est généré par le système Ox/Red (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) selon les réactions suivantes [4]:



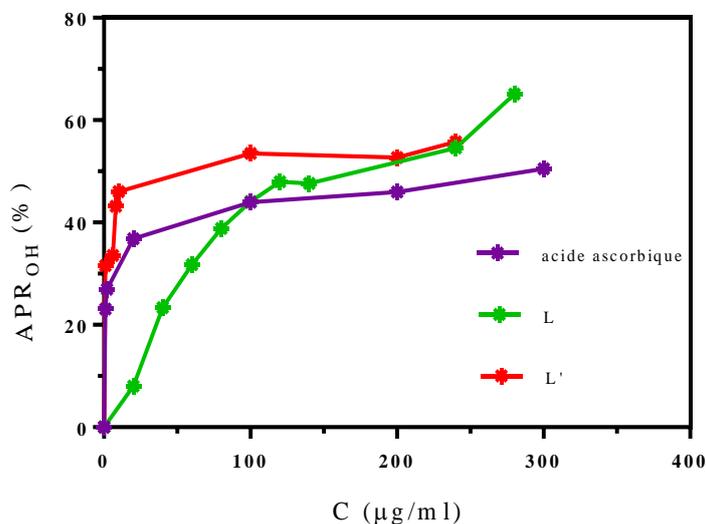
Le radical hydroxyle a une forte tendance à prendre l'atome d'hydrogène pour former automatiquement une molécule d'eau stable [5]:



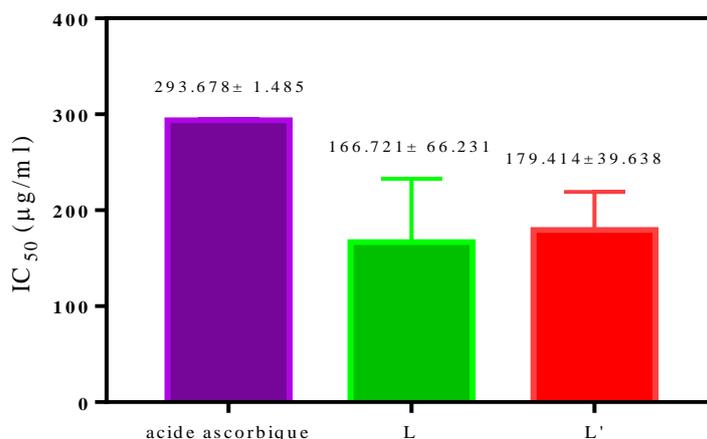
Les valeurs IC<sub>50</sub> étant 166.721 ± 66.231 (µg/ml), 179.414 ± 39.638 (µg/ml) et 293.678 ± 1.485 (µg/ml) respectivement pour L, L' et l'acide ascorbique (Figure V.6) montrent que les ligands L et L' ont une activité antioxydante élevée par rapport à l'acide ascorbique notamment pour des concentrations plus fortes que 100 µg/ml. On remarque que le pourcentage d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration selon le tableau V.3 et la figure V.5.

**Tableau V.3:** Evolution du pourcentage d'inhibition du radical hydroxyle (%) pour les composés L, L' et l'acide ascorbique.

| Acide ascorbique |         | L         |         | L'        |         |
|------------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| C (µg/ml)        | OH* (%) | C (µg/ml) | OH* (%) | C (µg/ml) | OH* (%) |
| 0                | 00.000  | 0         | 00.000  | 0         | 00.000  |
| 1                | 23.129  | 20        | 8.0272  | 1         | 31.550  |
| 2                | 26.984  | 40        | 23.356  | 6         | 33.539  |
| 20               | 36.825  | 60        | 31.746  | 8         | 43.176  |
| 100              | 43.991  | 80        | 38.821  | 10        | 46.022  |
| 200              | 45.986  | 100       | 44.127  | 100       | 53.498  |
| 300              | 50.522  | 120       | 47.937  | 200       | 52.709  |
|                  |         | 140       | 47.664  | 240       | 55.761  |
|                  |         | 240       | 54.576  |           |         |
|                  |         | 280       | 65.122  |           |         |



**Figure V.5.** Pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et l'acide ascorbique.



**Figure V.6:** Concentration inhibitrice IC<sub>50</sub> des ligands L, L' et l'acide ascorbique.

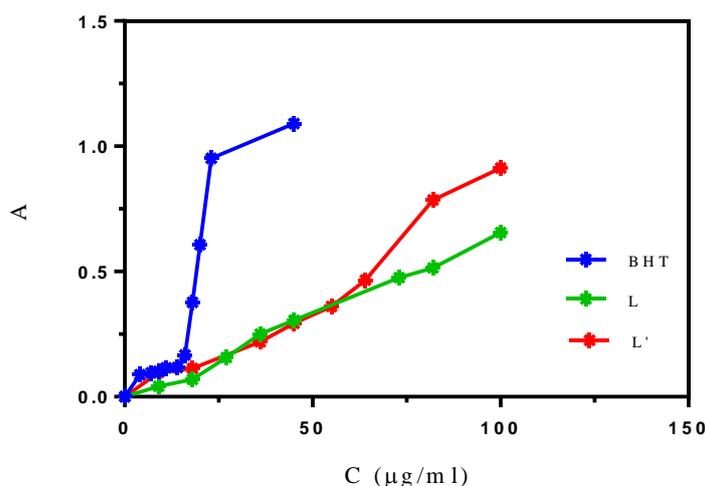
**V.1.4. Test du pouvoir réducteur**

La présence de l'antioxydant a conduit à la réduction du ferricyanure ( $Fe^{3+}$ ) en forme ferreuse ( $Fe^{2+}$ ) avec un changement de couleur du jaune à différentes nuances de bleu-vert selon l'échantillon testé [6].

Le tableau V.4 présente la variation de la concentration en fonction de l'absorbance. On peut dire que les pouvoirs réducteurs des ligands L, L' et le BHT sont proportionnels à la concentration (Figure V.7).

**Tableau V.4:** Evolution de l'absorbance des composés L, L' et BHT en fonction de la concentration.

| BHT       |            | L         |            | L'        |            |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| C (µg/ml) | Absorbance | C (µg/ml) | Absorbance | C (µg/ml) | Absorbance |
| 0         | 00.000     | 0         | 00.000     | 0         | 00.000     |
| 4         | 0.088      | 9         | 0.042      | 9         | 0.097      |
| 7         | 0.096      | 18        | 0.069      | 18        | 0.114      |
| 9         | 0.102      | 27        | 0.157      | 36        | 0.219      |
| 11        | 0.115      | 36        | 0.250      | 45        | 0.293      |
| 14        | 0.117      | 45        | 0.305      | 55        | 0.360      |
| 16        | 0.167      | 73        | 0.475      | 64        | 0.465      |
| 18        | 0.378      | 82        | 0.514      | 82        | 0.786      |
| 20        | 0.607      | 100       | 0.655      | 100       | 0.914      |
| 23        | 0.952      |           |            |           |            |
| 45        | 1.090      |           |            |           |            |



**Figure V.7:** Variation de l'absorbance des ligands L, L' et du BHT à différentes concentrations.

La concentration effective ( $EC_{50}$ ) des échantillons testés L, L' et du BHT sont respectivement  $73.238 \pm 3.363$  ( $\mu\text{g/ml}$ ),  $49.213 \pm 16.536$  ( $\mu\text{g/ml}$ ) et  $22.182 \pm 3.519$  ( $\mu\text{g/ml}$ ) (Figure V.8). Ces valeurs montrent que le composé L' possède la capacité la plus élevée par rapport à L.

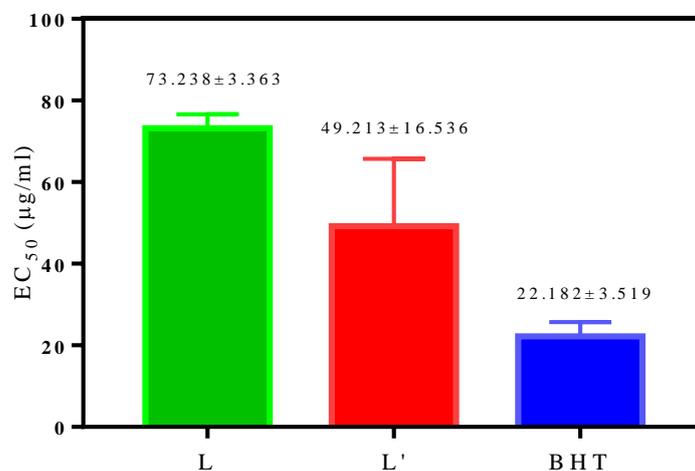


Figure V.8: Concentration effective  $EC_{50}$  des ligands L, L' et du BHT.

### V.1.5. Test de blanchissement du $\beta$ -carotène

Dans ce test, les radicaux libres (hydroperoxydes) sont le résultat de l'oxydation de l'acide linoléique [7]. Ces hydroperoxydes oxydent le  $\beta$ -carotène et diminuent sa couleur orange. Le rôle de l'antioxydant est de minimiser l'oxydation du  $\beta$ -carotène. En présence de BHT, les absorbances de la solution de  $\beta$ -carotène restent stables pendant la période d'incubation tandis qu'en présence des échantillons témoins négatifs ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{EtOH}$ ), le  $\beta$ -carotène s'oxyde rapidement. Tandis qu'en présence des ligands L et L' l'oxydation est lente (Figure V.9).

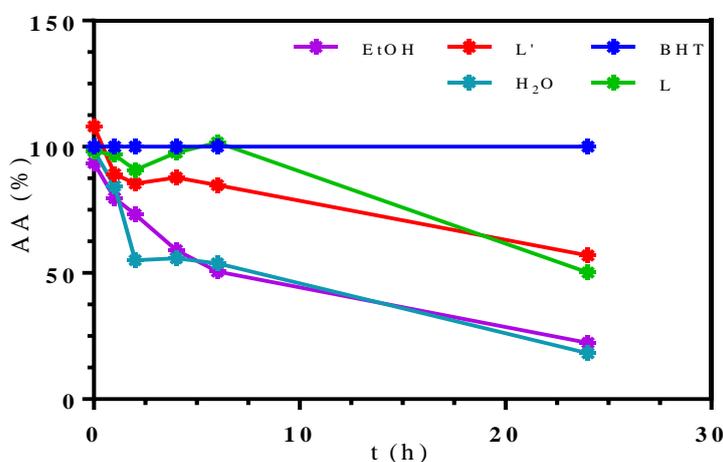
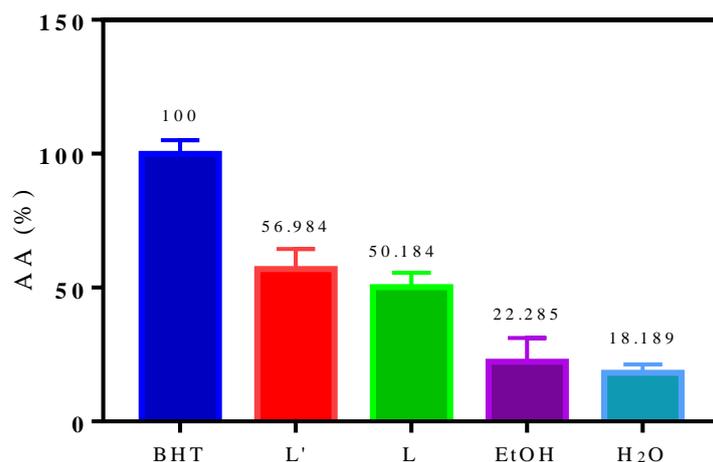


Figure V.9: Activité antioxydante de L, L', BHT,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{EtOH}$ .

Après 24 heures, les activités antioxydantes (AA%) sont de 100 % pour le BHT, 56.98 % pour L', 50,18 % pour L, 22.285 % pour EtOH et 18,198 % pour H<sub>2</sub>O (Figure V.10). Ces résultats permettent de classer les activités antioxydantes des échantillons étudiés selon l'ordre croissant ci dessous:

H<sub>2</sub>O < EtOH < L < L' < BHT. On note que les deux ligands L et L' présentent des activités antioxydantes importantes.



**Figure V.10:** Activité antioxydante (AA%) déterminée après 24 h, pour L, L', BHT, H<sub>2</sub>O et EtOH.

En conclusion, l'étude de l'activité antioxydante des ligands synthétisés L et L' évaluée par le test de piégeage du radical DPPH confirme que les deux bases de Schiff présentent une activité en tant qu'agents de radicaux libres. Le ligand L' est plus puissant que son homologue L. Quant au test du radical ABTS, les résultats montrent que le pourcentage d'inhibition des ligands L, L' et le standard BHT sont fonction de la concentration et que le ligand L inhibe mieux que L'. Le test du radical hydroxyle confirme que les ligands L et L' ont une activité antioxydante élevée par rapport à l'acide ascorbique notamment pour des concentrations plus grandes que 100 µg/ml. L'étude du pouvoir réducteur des ligands L, L' et BHT révèle que L' possède la capacité la plus élevée par rapport à L. Enfin, suite au test de blanchissement du β-carotène, on note que L et L' présentent des activités antioxydantes importantes.

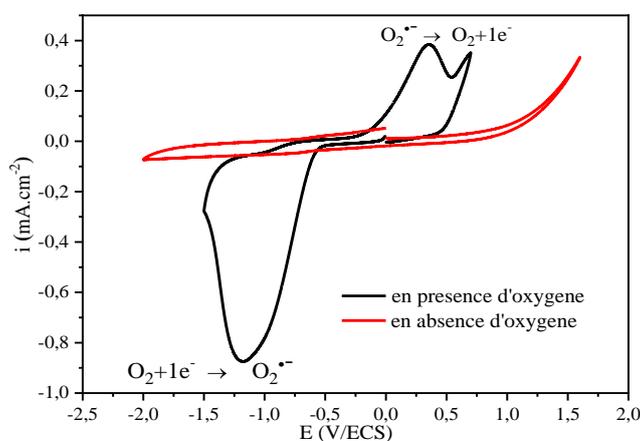
## V.2. Etude électrochimique

L'activité inhibitrice de l'anion radical superoxyde est déterminée par voltampérométrie cyclique. L'étude est réalisée à une concentration de  $10^{-3}$  M des composés L, L' et du BHT en milieu DMF en présence de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M comme électrolyte support sur électrode de carbone vitreux. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS).

### V.2.1. Comportement électrochimique du radical superoxyde en présence des des échantillons testés L, L' et du BHT

Le test de piégeage du radical superoxyde a été étudié en présence et en absence d'oxygène moléculaire (Figure V.11). Le domaine de potentiel situé entre -2 et +1,6 V/ECS ne présente aucune réponse électrochimique en absence d'oxygène moléculaire.

Le voltammogramme cyclique enregistré en présence d'oxygène montre un pic cathodique situé à -1,190 V/ECS et un pic anodique à 0,359 V/ECS. Ce dernier attribué à la réoxydation de l'oxygène confirme que le couple redox ( $\text{O}_2 / \text{O}_2^{\bullet-}$ ) est irréversible [8].

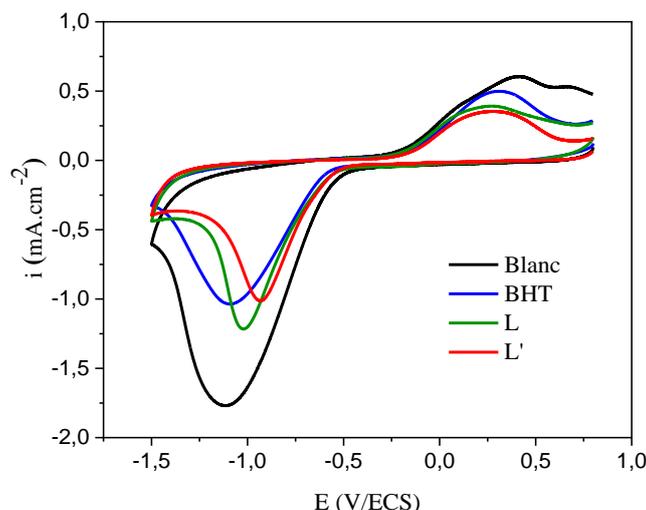


**Figure V.11:** Voltammogrammes cycliques dans le DMF/ $\text{LiClO}_4$  0.1 M, en présence et en absence d'oxygène.

D'après les résultats trouvés au chapitre IV, nous constatons que les composés synthétisés L et L' sont inactifs dans le domaine -1.5 à 0.8 V/ECS. Ceci nous a permis d'étudier le piégeage radicalaire des composés synthétisés avec le radical superoxyde.

Les voltammogrammes cycliques du radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ont été réalisés en présence et en absence des échantillons testés (L, L' et du BHT) à la concentration de  $10^{-3}$  M. Une diminution du courant anodique et cathodique est nettement observée en présence des

échantillons testés (Figure V.12). Ceci signifie que les échantillons testés réagissent avec le radical  $O_2^{\bullet -}$ .

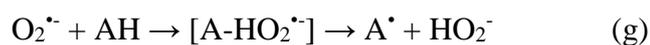


**Figure V.12:** Voltammogrammes cycliques du DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M avec le radical  $O_2^{\bullet -}$  en présence et en absence des échantillons testés.

Le mécanisme de la réaction a été décrit dans la littérature [9]. L'anion superoxyde est généré par la réduction d'un électron avec l'oxygène moléculaire de l'air dissous dans le DMF:

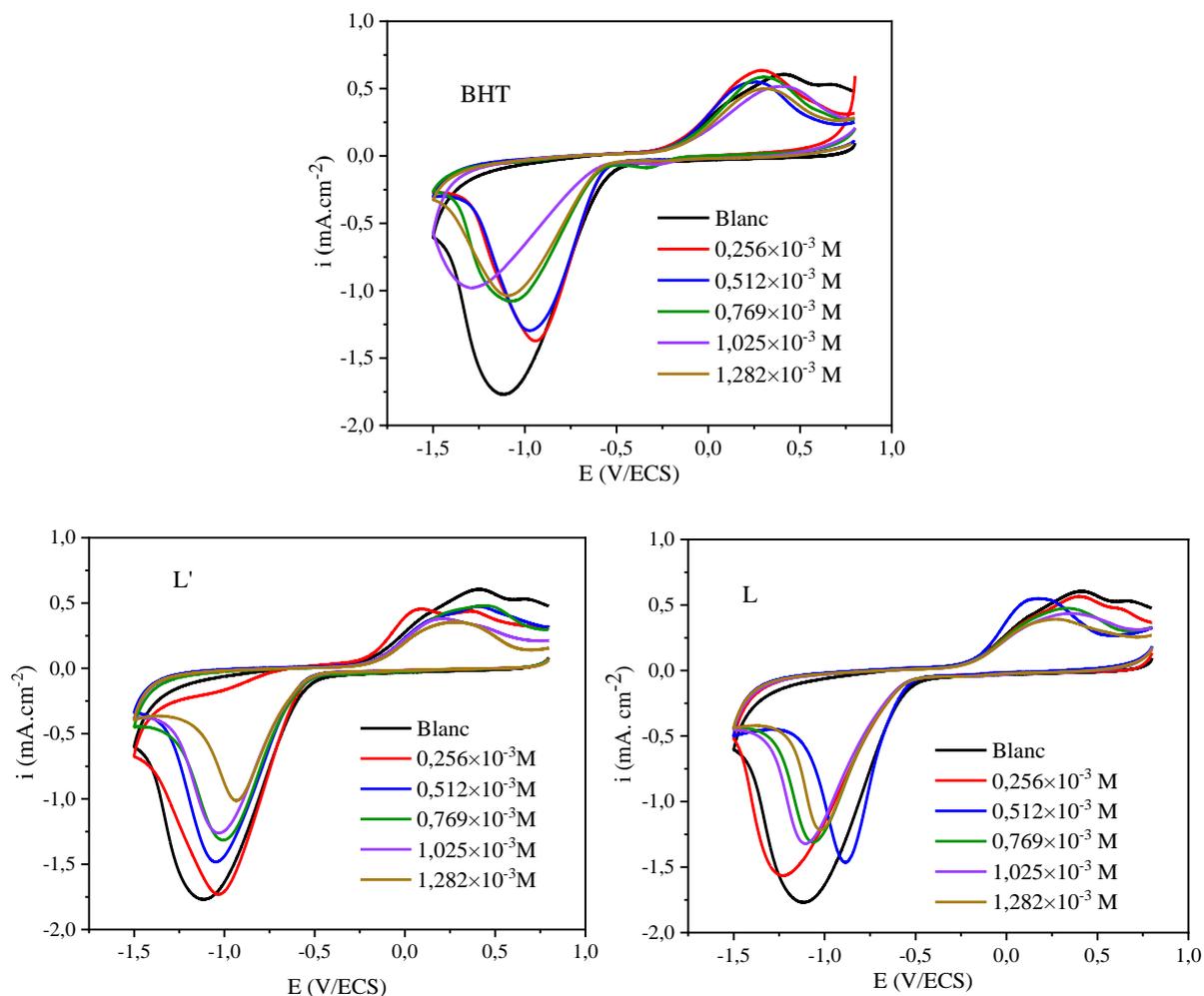


Par voie électrochimique, l'antioxydant réagit avec le radical anion superoxyde selon les réactions suivantes:



### V.2.1.1. Effet de la variation de la concentration

Les cyclovoltammogrammes du radical anion superoxyde en présence des échantillons testés L, L' et le standard BHT montrent une diminution du courant anodique et cathodique en fonction de l'augmentation de la concentration (Figure V.13) avec un déplacement du potentiel cathodique.



**Figure V.13:** Evolution des voltamogrammes cycliques de  $O_2^{\bullet-}$  en présence de différentes concentrations de L, L' et BHT en milieu DMF/LiClO<sub>4</sub> 0.1 M.

Le pourcentage d'activité de piégeage des radicaux vis à vis des superoxydes ( $APRO_2^{\bullet-}$  %) des composés testés a été calculé en utilisant l'équation suivante [10]:

$$APRO_2^{\bullet-} (\%) = \frac{(i_{pa}^0 - i_{pa})}{i_{pa}^0} \times 100 \quad (1)$$

où  $i_{pa}^0$  et  $i_{pa}$  sont les densités du courant du pic anodique de l'oxygène respectivement sans et avec le composé testé.

Afin de déterminer cette capacité inhibitrice ( $APRO_2^{\bullet-}$  %) nous avons suivi l'évolution de la densité du courant des composés L, L', et de BHT en fonction de la concentration (Tableau V.5).

**Tableau V.5:** Valeurs de la concentration, de la densité de courant et  $\text{APRO}_2^{\bullet-}$  (%) des composés L, L' et BHT.

| Composés | BHT                               |                                   | L                                 |                                   | L'                                |                                   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|          | $i_{pa}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\text{APRO}_2^{\bullet-}$<br>(%) | $i_{pa}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\text{APRO}_2^{\bullet-}$<br>(%) | $i_{pa}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\text{APRO}_2^{\bullet-}$<br>(%) |
| Blanc    | 0.523                             | .....                             | 0.523                             | .....                             | 0.523                             | .....                             |
| 0.256    | 0.483                             | 07.648                            | 0.481                             | 0.8030                            | 0.393                             | 24.856                            |
| 0.512    | 0.460                             | 12.045                            | 0.462                             | 11.663                            | 0.388                             | 25.239                            |
| 0.769    | 0.433                             | 17.208                            | 0.391                             | 25.239                            | 0.357                             | 25.813                            |
| 1.025    | 0.381                             | 27.151                            | 0.369                             | 29.240                            | 0.328                             | 31.739                            |
| 1.282    | 0.363                             | 30.593                            | 0.323                             | 38.241                            | 0.307                             | 41.300                            |

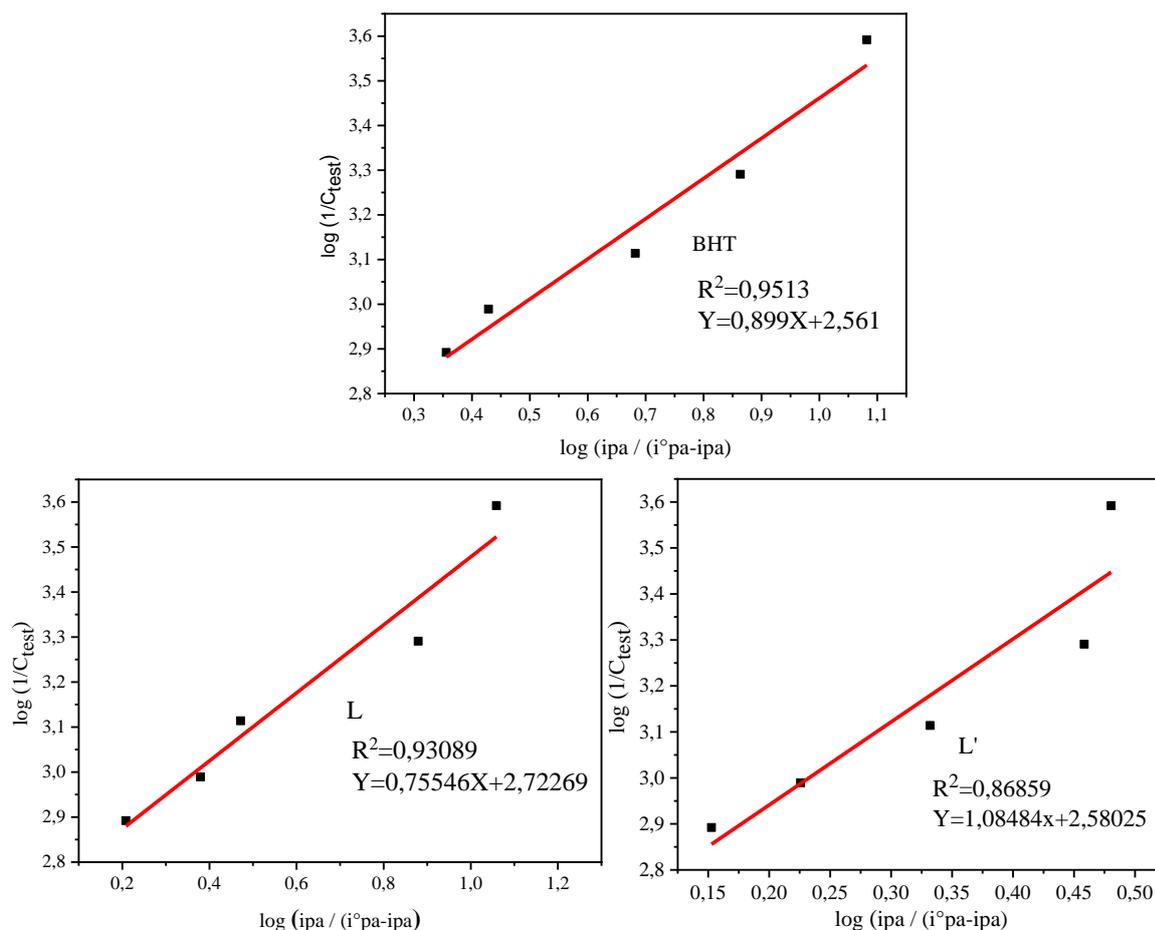
Selon le tableau V.5, on remarque que l'augmentation de la concentration des échantillons testés s'accompagne d'une diminution de courant anodique et d'une augmentation du pourcentage de piégeage des radicaux superoxydes ( $\text{APRO}_2^{\bullet-}$  (%)).

Afin de déterminer l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) et la constante de liaison ( $K_b$ ) nous avons tracé les courbes  $\log(1/C_{test}) = f(\log(i_{pa}/(i_{pa}^\circ - i_{pa})))$  (Figure V.14). L'extrapolation de ces courbes nous a permis de déterminer la constante  $K_b$  à partir de l'équation suivante [9]:

$$\log\left(\frac{1}{C_{test}}\right) = \log K_b + \log\left(\frac{i_{pa}}{(i_{pa}^\circ - i_{pa})}\right) \quad (2)$$

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  ont été calculées en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(C_S \times K_b) \quad (3)$$



**Figure V.14:** Tracés de  $\log(1/C_{\text{test}})$  en fonction de  $\log(ipa / (i^{\circ}pa - ipa))$  pour L, L' et BHT.

Les valeurs de la constante  $K_b$  et de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ), calculées à partir des équations (2) et (3) sont réunies dans le tableau V.6.

**Tableau V.6:** Paramètres thermodynamiques des composés L, L' et BHT.

| Composés                          | BHT    | L      | L'     |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| $K_b (M^{-1})$                    | 363.91 | 528.07 | 380.41 |
| $-\Delta G^{\circ} (kJ.mol^{-1})$ | 20.94  | 21.86  | 21.03  |

Les valeurs d'énergie libre de Gibbs sont comparables pour les trois composés testés. Ces valeurs étant négatives prouvent la spontanéité de la réaction antiradicalaire.

Le composé qui présente une valeur élevée de la constante  $K_b$  révèle une forte interaction avec le radical et présente une forte diminution de la valeur du courant anodique [9]. D'après le tableau V.6, les valeurs de la constante  $K_b$  suivent l'ordre suivant:  $L > L'$ . Le composé L présente la valeur la plus élevée de la constante  $K_b$  ce qui assure une forte interaction entre le radical antioxydant et superoxyde.

**Références**

- [1]: K.M. Schaich, X. Tian, J. Xie; *J. Funct. Foods* 18 (2015) 782-796.  
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.05.024>
- [2]: V. Bondet, W. Brand-Williams, C. Berset; *LWT-Food. Sci. Tech.* 30 (6) (1997) 609-615.  
<https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0240>
- [3]: Beena, D. Kumar, D.S. Rawat; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23 (2013) 641-645.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.12.001>
- [4]: H. Kaur, G. Hippargi, G.R. Pophali, A.K. Bansiwali; *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, (2019) 129-150.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00006-8>
- [5]: B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts; *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. (2000) 179-263.  
<https://doi.org/10.1016/B978-012257060-5/50008-3>
- [6]: L. Barros, M.J. Ferreira, B. Queirós, I.C.F.R. Ferreira, P. Baptista; *Food Chem.* 103 (2007) 413-419.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.07.038>
- [7]: M.M. Naidu, B.N. Shyamala, J.P. Naik, G. Sulochanamma, P. Srinivas; *LWT-Food. Sci. Tech.* 44 (2011) 451-456.  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.08.013>
- [8]: S.M. Kuzmin, S.A. Chulovskaya, V.I. Parfenyuk; *J. Electroanal. Chem.* 772 (2016) 80-88.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.024>
- [9]: S. Ahmed, F. Shakeel; *Czech J. Food. Sci.* 30 (2012) 153-163.  
<https://doi.org/10.17221/447/2010-CJFS>
- [10]: C. Le Bourvellec, D. Hauchard, A. Darchen, J.L. Burgot, M.L. Abasq; *Talanta.* 75 (2008) 1098-1103.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Les résultats des travaux de recherche de cette thèse consistent en la synthèse et la caractérisation par les différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (IR, UV-Vis, et RMN  $H^1$ , RMN  $C^{13}$ ) de deux bases de Schiff à savoir le 2,2'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(4-méthoxy phénol) (L) et le 6,6'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène))bis(méthanyly lidène))bis(4-méthoxyphénol) (L').

L'analyse DRX de la structure du composé L a montré que ce dernier cristallise dans un système monoclinique.

Les résultats expérimentaux des analyses par spectroscopies IR, RMN  $H^1$ , RMN  $C^{13}$  très concordant avec les résultats théoriques ont confirmé la formation des deux bases de Schiff (L et L').

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique des deux ligands synthétisés L et L' a montré que ces derniers s'oxydent et se réduisent en une seule étape. L'oxydation est relative aux groupements phénoliques (OH) alors que la réduction est imputée à l'azométhine (C=N). Le ligand L est plus facilement oxydable que son homologue L' mais ils se réduisent presque aux mêmes potentiels. Le transfert de charge en oxydation est accompagné d'un phénomène d'adsorption, par contre en réduction le processus est purement diffusionnel. Le processus de transfert de charge est lent. Seule la position du groupement hydroxyle affecte le comportement électrochimique des composés L et L'. L'écart d'énergie ( $\Delta E_{GAP}$ ) expérimentale des deux ligands en bon accord avec ceux obtenus théoriquement reflète la bonne réactivité des deux ligands L et L'.

L'efficacité inhibitrice des deux ligands vis à vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M a été examinée par l'utilisation de la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que par les mesures de la perte de poids. Les résultats confirment l'efficacité inhibitrice des deux ligands L et L'. Celle-ci augmente avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs. Les deux ligands L et L' présentent une bonne efficacité inhibitrice par rapport à l'amine et sont des inhibiteurs de type mixte. La présence des groupements -C=N-,  $OCH_3$  et OH dans les structures des bases de Schiff est responsable de l'adsorption de L et L' et par conséquent du pouvoir inhibiteur qui est meilleur pour L. La position du groupement hydroxyle est déterminante. L'inhibition élevée par ces deux bases de Schiff est probablement due à la formation de complexes de fer qui bloquent les sites actifs de l'acier.

Ces ligands sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique avec la prédominance de la chimisorption. Le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

L'efficacité inhibitrice croît avec l'élévation de la température.

La dissolution de l'acier au carbone X48 est de nature endothermique pour L' par contre elle est exothermique pour L.

Les valeurs de la constante d'adsorption pour les deux ligands L et L' sont élevées. Ceci confirme la forte adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone X48. Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  confirment la prédominance de l'adsorption chimique à température élevée.

Les valeurs d'entropie élevées et négatives ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) montrent que le complexe activé présente une étape d'association plutôt qu'une étape de dissociation. Ceci signifie qu'une diminution du désordre se produit en passant des réactifs au complexe activé (fer-molécule) dans la solution.

Les résultats des analyses UV-visibles et de la microscopie à balayage électronique confirment la formation d'une couche protectrice d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone X48.

Les calculs de la chimie quantique (DFT) et de la simulation dynamique moléculaire (SDM) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et confirment le mécanisme d'adsorption.

Les taux d'inhibition de L et L' déterminés sont proches et évoluent de la même manière. Les structures des deux ligands sont très efficaces en raison de la présence de l'atome d'azote, de l'oxygène et des électrons  $\pi$  des cycles aromatiques même à hautes températures.

Les composés 2,2'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène)) bis(méthanylylidène)) bis(4-méthoxyphénol) (L) et 6,6'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis(azanylylidène)) bis(méthanylylidène)) bis(4-méthoxy phénol) (L') sont promoteurs pour réduire les phénomènes de corrosion dans l'industrie.

L'activité antioxydante de ces composés synthétisés L et L' a été examinée par plusieurs tests chimiques tels que DPPH, ABTS, le test de piégeage des radicaux hydroxyles, le test de pouvoir réducteur et le test de blanchiment de  $\beta$ -carotène. Les résultats montrent que les deux ligands ont une bonne activité antioxydante en raison de leurs structures.

La présence du groupe hydroxyle attaché au cycle aromatique induit cette activité. Le ligand L' est légèrement plus actif que son homologue L pour le test du DPPH, du pouvoir réducteur et du  $\beta$ -carotène.

L'effet de piégeage du radical d'anion superoxyde a montré une forte interaction entre l' $O_2^{\cdot-}$  et les deux ligands. Ceci est confirmé par la valeur élevée de  $K_b$ . Le signe négatif de  $\Delta G^\circ$  prouve la spontanéité de la réaction antiradicalaire.

## Résumé

Deux bases de Schiff L et L' ont été synthétisées et caractérisées en utilisant les techniques physico-chimiques d'analyse. La structure du ligand L a été déterminée par la méthode de diffraction des rayons X. Ces composés ont été examinés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en utilisant les méthodes électrochimiques et la gravimétrie. Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Ces inhibiteurs sont efficacement adsorbés par un processus de chimisorption à la surface de l'acier. L'adsorption de ces composés suit l'isotherme de Langmuir dans le milieu étudié. Les analyses UV-Vis et MEB confirment l'adsorption de ces molécules inhibitrices à la surface du fer en formant un complexe inhibiteur-Fe. L'activité antioxydant des bases de Schiff synthétisées a été évaluée en utilisant plusieurs tests. Les résultats montrent que ces composés ont une bonne réactivité et une efficacité d'inhibition élevée. Tous les résultats expérimentaux ont été confirmés par DFT et SDM.

**Mots clés :** Base de Schiff, Activité antioxydant, Inhibiteur de corrosion, Acier, Acide

## Abstract

Two Schiff bases L and L' were synthesized and characterized using Physico-chemical analysis techniques. The structure of the ligand L was determined by X-Ray Diffraction method. These compounds have been examined as corrosion inhibitors using electrochemical methods and gravimetry. The electrochemical properties were studied by using cyclic voltammetry. The two inhibitors are efficiently adsorbed by a chemisorption process on the surface of the mild steel. The adsorption of these compounds follows the Langmuir isotherm in the study medium. The UV-Vis and The SEM analysis confirm the adsorption of inhibitor molecules on iron surface by forming inhibitor-Fe complex. The antioxidant activity of the synthesized Schiff's bases was evaluated using several tests. The results show that these compounds have good reactivity and high inhibition efficiency. All experimental results were confirmed by DFT and MDS.

**Keywords:** Schiff base, Antioxidant activity, Inhibitor of corrosion, Steel, Acid

## الملخص

تم تصنيع قاعدتي شيف L و L' وتحديد بنيتهما باستخدام تقنيات التحليل الفيزيائية والكيميائية. تم تحديد بنية المركب L بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية. حيث تم فحص هذه المركبات كمنشطات للتآكل باستخدام الطرق الكهروكيميائية وقياس فقدان الوزن. وبالنسبة لتحديد الخواص الكهروكيميائية لكلا المركبين تمت من خلال دراسة الفولتميترية الدوري. يتم امتصاص هذه المنشطات بكفاءة من خلال عملية امتصاص كيميائي على سطح الفولاذ. حيث ان امتزاز المنشطات على سطح الفولاذ كان وفقاً لنموذج لونجمير. يؤكد تحليل الأشعة فوق البنفسجية و المسح المجهرية الإلكتروني ان امتزاز جزيئات المنشطات على سطح الحديد يكون من خلال تكوين مركب (مثبط - حديد). تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لقواعد شيف المركبة باستخدام عدة اختبارات. أظهرت النتائج أن هذه المركبات لها تفاعل جيد وكفاءة تثبيط عالية. تم تأكيد جميع النتائج التجريبية بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية والمحاكاة الديناميكية الجزيئية.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف ، نشاط مضادات الأكسدة ، مثبط التآكل ، الفولاذ ، حمض.