

Ce chapitre est consacré en premier temps à un rappel bibliographique comportant des définitions, des notions sur la chimie de coordination et les travaux concernant la synthèse et la caractérisation des complexes bases de Schiff et en deuxième lieu, à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux matériaux métalliques.

I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CHIMIE DE COORDINATION

I.1. Généralités sur la chimie de coordination

I.1.1. Les Amines

Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles. Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote est qui engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

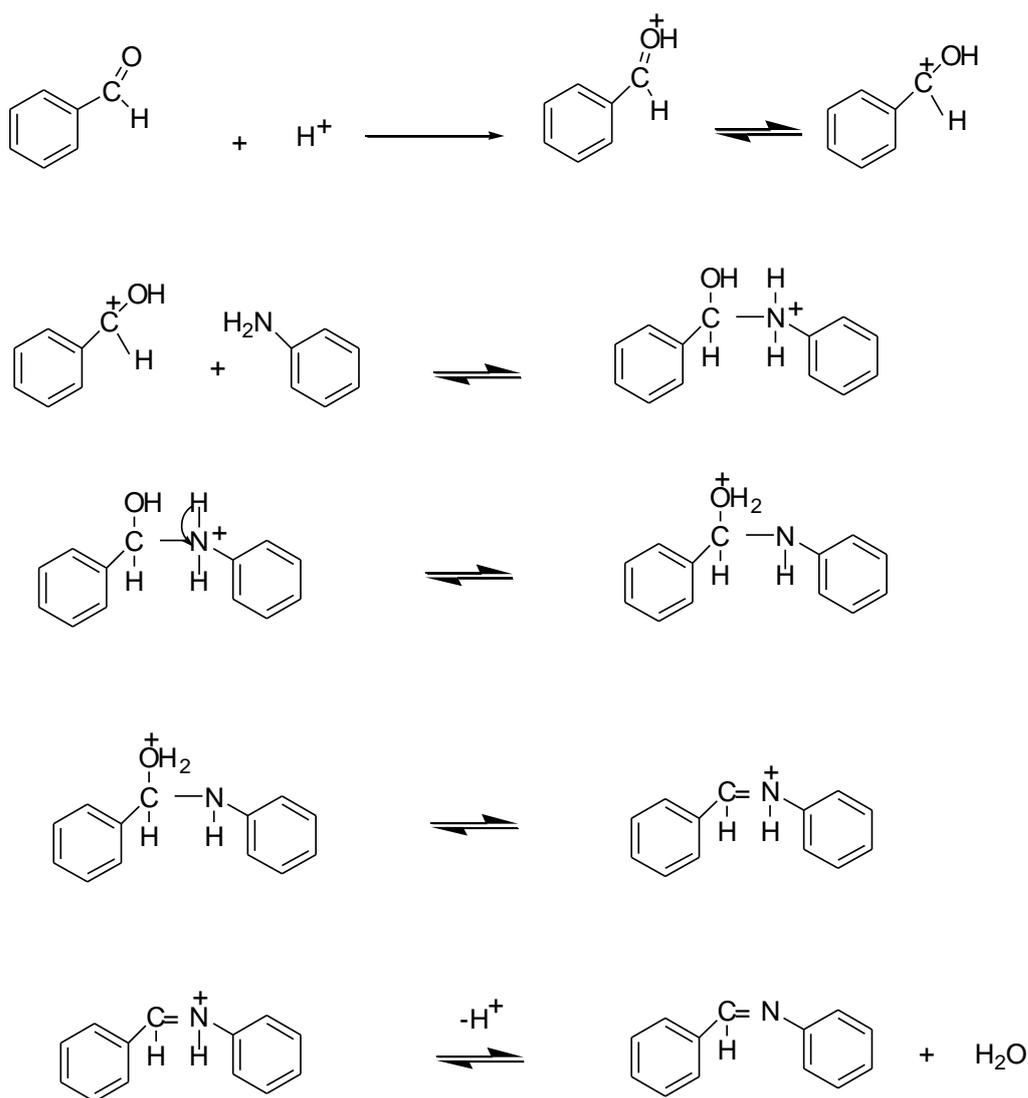
La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Zn, Cu, Cd, Ni, Co...) [10-12].

I.1. 2. Le ligand

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases. On appelle coordinat unidenté, un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination ; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétra dentés et plus généralement multidentés.

I.1.3. Ligand type base de Schiff

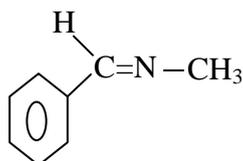
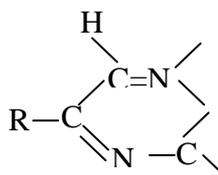
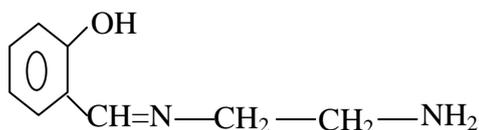
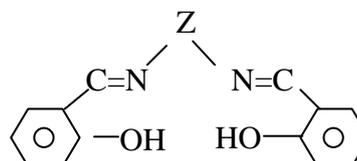
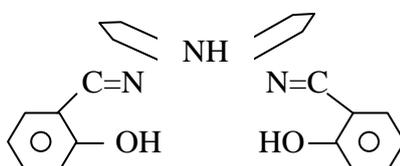
Les analogues azotés des cétones et des aldéhydes sont appelés azométhine, bases de Schiff et imines, ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Schiff [13]. Ils sont obtenus par la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone renfermant une fonction imine selon le mécanisme réactionnel suivant :



Base de Schiff (imine)

Schéma 1 : Mécanisme de formation des bases de Schiff par réaction d'addition des amines primaires sur les aldéhydes et les cétones en milieu acide (catalyse acide).

Ces imines sont souvent stables lorsque l'amine porte un groupe aryle, sinon, dans certains cas, elles se décomposent. On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique (base de Schiff). Ces bases de schiff peuvent être mono, bi, tri, tétra et pentadentates.

*Monodentate(N)**Bidentate(NN)**Tridentates (NON)**Tétra dentates (NOON)**Pentadentates (ONNNO)*Schéma 2 : Différents ligands de type base de Schiff

I.1.4. Complexe de coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée de plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [14].

I.1.5. Formation et structure des complexes

I.1.5.1. Nature des liaisons

La description de la nature des liaisons entre le ligand et le cation métallique a fait l'objet de plusieurs théories, énumérées ci après :

a- Chronologiquement

La première tentative de description est basée sur la notion de liaison par paires d'électrons. Donc, un ligand agit envers le métal comme donneur de paires d'électrons pour former une « liaison de coordinence »

b- La théorie de champ cristallin

Cette théorie suppose que les liaisons métal -ligand sont de nature essentiellement électrostatique, ce qui n'est pas chimiquement satisfaisant.

c- La théorie des orbitales moléculaires

Dans cette théorie, les liaisons se font par l'échange d'électrons ; elle est la base des méthodes modernes de calcul des liaisons dans les complexes de coordination.

I.1.5.2. Structure des complexes

En fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) vis à vis de doublets on connaît différentes hybridations possibles, d'où diverses géométries possibles :

- sp^3 : Tétraédrique
- $sp^2 d$: Plan carré
- $sp^3 d^2$: Octaédrique

On distingue aussi deux types de complexes :

- Les complexes à orbitales externes forment des complexes labiles.
- Les complexes à orbitales internes dont les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales « d » incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre, forment un cycle. Ils sont appelés aussi chélates l'orsqu'un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique qui est particulièrement stable.

Pour qu'une molécule organique puisse former un chélate, elle doit remplir trois conditions :

- Présenter un atome d'hydrogène acide remplaçable par un ion de métal.
- Posséder un atome susceptible de s'unir au métal par coordination.

-Les deux atomes cités ci-dessus doivent occuper dans la molécule des positions de telle façon qu'il y'ait possibilité de formation avec le métal, d'un cycle généralement pentagonal ou hexagonal.

I.1.6. Facteurs influençant sur la stabilité d'un complexe

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car celui-ci dépend de plusieurs facteurs :

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

-L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé. Par exemple, les ions cyanure forment en général des complexes très stables car ils disposent d'une géométrie favorable et d'un doublet libre facilement accessible permettant d'obtenir un recouvrement important avec les orbitales atomiques du cation central.

-Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentates. Par exemple, dans le cas de la réaction de complexation des ions métalliques hydratés avec l'éthylène diamine tétra acétique.

Pour les réactions de ce type, l'eau étant un ligand, le nombre de moles de corps chimiques indépendants augmente et l'entropie standard de réaction est positive.

-Lors de la formation de complexes successifs, la stabilité relative des complexes formés sera fortement influencée par la répulsion électrostatique et la gêne stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands. Ainsi, les ligands neutres et peu « volumineux » donneront fréquemment des complexes successifs de stabilité voisine alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donneront des complexes successifs de stabilité rapidement décroissante. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [15].

I.1.7. Aptitude des métaux à former des complexes

Les cations métalliques sont classés en trois groupes suivant leur tendance à se complexer.

a- Groupe A: Cation à configuration de gaz noble

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

b- Groupe B: Cations à sous couche d complète

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

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

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs: la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer. La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu et a été la plus étudiée; ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croit jusqu'au cuivre; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams [16] et la série porte souvent les noms de ces deux auteurs.

I.1.8. Aptitude des coordinaats à former des complexes

L'analyse s'intéresse tout particulièrement aux réactifs à très fort pouvoir complexant, cet aspect a été discuté par Schwarzenbach [17] dont nous résumons brièvement les conclusions.

- Les agents complexants les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq chaînons particulièrement stables, à l'exception si le métal, tel que l'argent, a un nombre de coordination faible, les complexes unidentés sont plus stables que les chélates.

- Les bons agents multidentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs. En se basant surtout sur les considérations de structure, Schwarzenbach a montré pourquoi l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduit à des complexes extraordinairement stables.

I.1.9. Applications des complexes base de Schiff

Ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs complexes avec les métaux de transition, Zn, Cu, Cd, Co, ...[18]. L'intérêt suscité par la chimie de coordination provient de la diversité de leurs applications dans le domaine de la métallurgie, de la catalyse homogène, hétérogène et de la pharmacie.

a- Application en chimie analytique

Un grand nombre de chélates métalliques sont insolubles, permettant de caractériser et de doser des ions métalliques. Lorsque deux ions sont susceptibles de réagir avec le même réactif, on peut entraîner l'un des deux dans la formation d'un complexe dans lequel il est dissimulé à l'action des réactifs et à dissoudre certains précipités si l'on peut former avec le cation métallique un complexe soluble.

b- Application dans la catalyse

La catalyse de coordination concerne le processus qui met en œuvre les complexes des métaux de transition, susceptibles d'activer par coordination les substrats et les réactifs intervenant dans des réactions de synthèse organique. La catalyse fait donc intervenir la chimie de coordination et plus précisément les réactions élémentaires de la chimie de coordination.

I.1.10. Généralités sur les métaux de transition

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

vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cu(II) et le Co(II) sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes base de Schiff. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristiques de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé. Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe 4 et 10 de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électroniques « d » particulièrement remplies [15].

a. Le cuivre

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10}4s^1$. Le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique, il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés du cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $(Cu(H_2O)_6)^{+2}$ et $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$. On peut obtenir plusieurs complexes de Cu(II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands.

b. Le cobalt

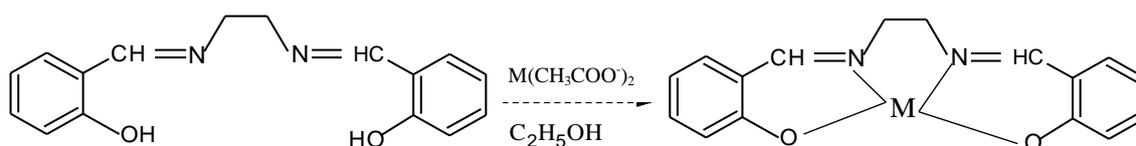
Le cobalt présente une structure cristalline hexagonale compacte à la température ordinaire. Sa densité est de 8,7. Il fond à $1480^\circ C$. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du fer. Les acides l'attaquent plus lentement que le fer. Le potentiel normal du couple Co^{2+} / Co est de $-0.287 V/ENH$. Le cobalt a une très forte aptitude à former des complexes. Les complexes du cobalt III sont particulièrement abondants et généralement très stables. Sous forme métallique le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliages sont nombreux. Le cobalt a trois degrés d'oxydation I, II et III. Les sels de cobalt hydratés $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ de couleur violette sont solubles dans les alcools.

2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CHIMIE DE COORDINATION

Les composés bases de Schiff occupent une place importante dans la chimie de coordination des métaux de transition, en particulier, les ligands appartenant à la famille des composés qui contiennent dans leur sphère un dérivé carbonyle. Cette classe représente les

composés synthétisés par action d'une amine sur un dérivé carbonyle formant une fonction imine (base de Schiff).

En 1933 Pfeiffer et ses collaborateurs [19] ont réalisé la première synthèse des complexes bases de Schiff avec des ligands tétradentates portant un pont éthyldène, selon la réaction suivante :



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

Il est à noter que la structure de ces complexes est restée inconnue pendant longtemps. Après la deuxième guerre mondiale, les chercheurs ont réalisé un énorme progrès dans la détermination des structures moléculaires concernant les diverses formes de coordination issues des interactions entre les ligands bases de Schiff et les métaux de transition par des méthodes d'analyses spectrochimiques.

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition à cause de leur application dans différents domaines. Parmi les travaux consacrés à ce type de synthèse, on peut citer les travaux effectués dans notre laboratoire par D. Haffar et ses collaborateurs [20] concernant la préparation d'une nouvelle série de complexes de métaux de transition avec le 4,4'-bis (salicylidèneimino)-diphényl éthane ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) caractérisés par analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette- visible et par voltampérométrie cyclique. Les données spectroscopiques infrarouge confirment l'attachement du cation aux groupes donneurs O et N du ligand. L'étude électrochimique montre que la réduction du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ s'effectue en deux étapes successives $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2] / [\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ et $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2] / [\text{Cu}^0_2(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. En revanche la réduction des complexes du Co et du Cd se fait en deux étapes dont la première est la réduction du métal $M(\text{II})/M(\text{I})$ et la deuxième est attribuée à la réduction du ligand dans le complexe

Il est important de présenter aussi les travaux de S. Issaadi et ses collaborateurs [21] qui ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff pentadentate mais qui agit comme un ligand tétradentate le 4,4'-bis (salicyleneimino) diphényle éther. Ses complexes de Co (II), Cu (II), Zn (II) et de Cd (II) ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques, par DSC et par voltampérométrie cyclique. Dans ces composés, la coordination se produit à travers le groupement phénolique OH partiellement déprotoné et l'atome d'azote de l'imine. Ces nouveaux complexes ont pour structure $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CoCl}_2)_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L})]$ et $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]\cdot\text{Cl}_2$ respectivement. Les complexes de cuivre (II) et de cadmium (II) sont mononucléaires alors que les complexes de Cobalt (II) et de Zinc (II) semblent être binucléaires. L'oxydation anodique des complexes de cobalt, de Zinc et de Cd (II) montre seulement un pic attribué à l'oxydation du OH phénolique du ligand en revanche, le complexe de cuivre s'oxyde en deux étapes à +0.68 et +0.965V/ECS correspondant respectivement aux couples redox Cu (II)/ Cu (III) et Cu (I)/Cu (II).

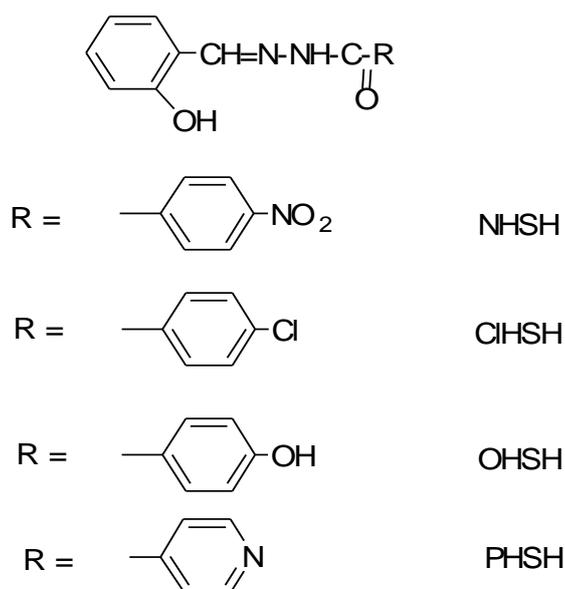
Notons aussi les travaux de A.Ghames et ses collaborateurs [22] concernant la détermination de la structure cristalline d'une nouvelle base de Schiff: 4,4'- bis(acétylacétone) diphenyl ethanediimine (H_2L). Ses complexes avec le cobalt (II), nickel (II), cuivre (II) et cadmium (II) ont été caractérisés par l'utilisation des méthodes spectroscopiques telles que l'analyse élémentaire, IR, UV-vis, RMN¹H, Rayons X et la voltampérométrie cyclique. Ces complexes sont formulés comme $[\text{CoL}](\text{H}_2\text{O})_3$, $[(\text{NiCl}_2)_2(\text{H}_2\text{L})]$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{L})]$ et le $[(\text{CdCl}_2)(\text{H}_2\text{L})]$ respectivement. la coordination se produit à travers le système N_2O_2 , en utilisant plusieurs tautomères. Le complexe de nickel (II) est binucléaire par contre les complexes de Cu(II), Co(II) et Cd(II) sont mononucléaires.

C. A. Sureshan et ses collaborateurs [23] ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff et son complexe binucléaire de M(II), Le ligand est obtenu par une réaction de condensation de pyridine -2-carboxaldhyde avec une diamine aromatique, le 4,4'- diamino diphenyl méthane et le 4,4'-diamino diphenyl éther. Ces composés sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire du proton, l'analyse élémentaire et la spectroscopie de masse. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que ces complexes présentent une activité catalytique très efficace pour les réactions d'époxydation d'oléfines.

Par la suite, A. Ramachandraiah et ses collaborateurs [24] ont synthétisé et caractérisé des ligands tétradentates, 4,4'-bis(salicylidèneimino)diphénylméthane (sal-dadpmX) et leurs complexes de type: $\text{M}_2(\text{sal-dadpmX})_2$, ou X = H, CH₃, OCH₃, Cl et M = Cu (II), Ni (II), Co

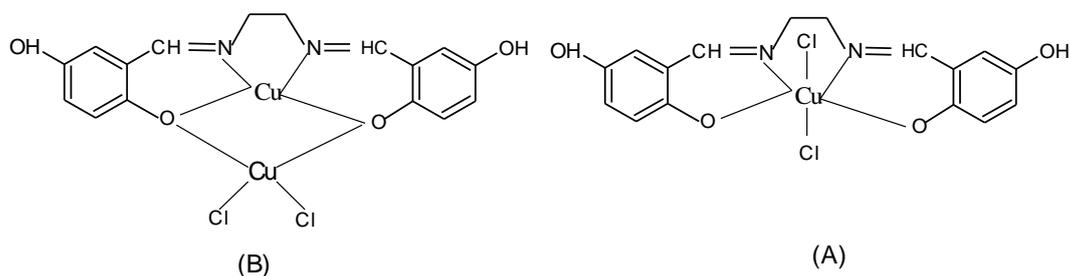
(II) et dioxouranium (VI). Ils ont montré que ces ligands forment des complexes binucléaires de géométrie pseudo-tétraédrique avec le cuivre et des complexes polynucléaires de géométrie octaédrique avec les cations métalliques Ni (II), Co (II) et dioxouranium (VI). L'étude par voltampérométrie cyclique des complexes $(\text{Cu}_2(\text{sal-dadpmX})_2)$ montre la présence de deux couples redox: Cu (II) / Cu (I) à -0.35 V/ECS et $\text{Cu (II) / Cu (III)}$ à $+0.45 \text{ V/ECS}$.

Les bases de Schiff présentées ci dessous sont des ligands tridentés dans le cas des complexes avec le cobalt (II). Les atomes coordinateurs étant l'oxygène phénolique, l'oxygène de l'amide du groupement carbonyle et l'azote du groupement imine C=N . Le cobalt (II) forme avec ces ligands des complexes de formule $[\text{Co}(\text{XHS})]_2$ ou $[\text{Co}(\text{XHS})_2]$ avec ($\text{X} = \text{NO}_2$ ou Cl) en milieu basique, et des complexes de type $[\text{CoBr}_2(\text{XHS})]$ en milieu acide ou neutre. Le complexe $[\text{CoBr}_2(\text{XHSH})]$ montre une structure bipyramide-trigonale alors que les complexes $[\text{Co}(\text{XHS})]_2$ ou $[\text{Co}(\text{XHS})_2]$ présentent un arrangement octaédrique autour de l'ion Co (II) [25].



Par ailleurs, la caractérisation par les techniques spectroscopiques a montré que les complexes linéaires se lient à deux atomes d'azote (2N) et deux atomes d'oxygène (2O) (sites donneurs) avec le Cu (II) et que les ligands tripodiques se coordinent à l'ion métallique avec un seul atome d'azote suite à un arrangement de NO_3 (des groupements donneurs) sans déprotonation. L'influence de la nature des groupements donneurs et l'effet de la géométrie du ligand sur le déplacement du potentiel redox ont été étudiés par les mêmes auteurs en remplaçant le Cu (II) par le Co (II) comme cation métallique [26].

De leur côté, Y. Scharma et ses collaborateurs [27] ont synthétisé et caractérisé par des techniques spectroscopiques un ligand base de Schiff tétradentate le bis (2,5-dihydroxyacétophénone) éthylendiamine (daen) et ses complexes de cuivre (II) monomérique et dimérique. L'analyse par spectroscopie ultraviolette et visible montre une bande d'absorption du complexe entre 500 et 600 nm, due à la transition des électrons d'orbitales d-d. La spectroscopie infrarouge (IR) a confirmé l'attachement du Cu (II) aux sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand. Une géométrie tétraédrique de Cu (II) pour les deux structures.



D'autre part, E. Franco et ses collaborateurs [28] ont synthétisé par voie chimique et caractérisé par voltampérométrie cyclique une série de complexes de cuivre avec des ligands aliphatiques (L^1H_6) et cyclique (L^2H_2) et (L^3H_2). Leurs résultats montrent l'existence d'un couple redox Cu (II)/Cu (I) qui lui est associé un pic quasiréversible. La réaction de déprotonation des ligands dépend de la nature du sel utilisé (chlorure, nitrate, sulfure) alors que le potentiel d'oxydation du couple redox des complexes dépend de la structure et de la configuration de l'atome central dans ces composés de coordination.

Plutard, K. Hassan et ses collaborateurs [29] ont synthétisé deux ligands heptadentates bases de Schiff, le tris(3-salicylidènimino) propyl) amine, et le tris (3-(4'-hydroxysalicylidèneimino)-propyl)amine par une réaction de condensation d'une mole de tris(3-aminopropyl)amine avec 3 moles de salicylaldehyde ou du 4'-hydroxysalicyldéhyde suivie de leurs complexations par le Cu (II) et le Ni (II) dans l'éthanol. L'analyse spectroscopique par RMN- 1H et IR montre que parmi les trois groupements hydroxyyles du ligand, seulement deux sont déprotonés. Ces complexes sont insolubles dans l'eau.

A. bottcher et ses collaborateurs [30] ont caractérisé par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques une série de complexes de Co (II) dérivé du bis(acétylacétone) éthylenediimine). Pour le complexe Co(II)L, les données spectroscopiques ont permis d'attribuer les bandes d'absorptions observées entre 240 et 375 nm aux transitions $\pi-\pi^*$ du

ligand. L'étude de son comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique sur une plage de potentiel allant de 0.7 à -2.1 V/(Ag/AgCl) dans l'acétonitrile présente un pic irréversible vers -0.8 V dû à la réduction du Co(III)L/Co(II)L, un pic réversible vers -1.6 V attribué à la réduction de Co(II)L/Co(I)L et un autre pic à 0.2 V correspondant à la réoxydation du complexe de Co (II) en Co (III).

L'étude spectroscopique par UV-vis d'un nouveau complexe de Co (II) base de bis[3-(2-pyridyl-méthylamino)phényle] sulfone (BPMAPS), synthétisé par M. Armando et ses collaborateurs [31] dans l'éthanol, en utilisant comme sel l'acétate de cobalt, a montré que les ions métalliques dans le complexe sont liés par des ponts d'acétates pour former un complexe mononucléaire.

F. Karipcin et ses collaborateurs [32] ont synthétisé deux nouveaux ligands, le 4,4'-bis[2-(aminométhyl) pyridylisonitrosoacétyl]diphénylméthane et le 4,4'-bis(2-hydroxy-5-méthylphénylaminoisonitrosoacétyl)diphénylméthane et leurs complexes de Co (II), Cu (II) et Ni (II). Leur caractérisation par les méthodes spectroscopiques IR, RMN-¹H et l'analyse élémentaire ont permis de conclure que le groupement phénolique OH n'est pas déprotoné dans le complexe mononucléaire de Ni (II) contrairement aux complexes binucléaires de Co (II) et de Cu (II) avec le même ligand.

L'étude de la réduction électrochimique des ligands bases de Schiff le N,N'-1,2éthylène bis(salicylidèneimine) et le N,N'-1,2-phénylène bis(salicydèneimine) dans le diméthylformamide par voltampérométrie cyclique, par coulométrie et par électrolyse à potentiel contrôlé a montré que ces ligands bases de Schiff s'autoprotonent [33]. H. Youhong et ses collaborateurs [34] ont publié des données sur la synthèse de deux nouveaux ligands le salicyldaldéhyde-1H-benzotriazol-1-acétylhydrazone et le 2-hydroxy-naphthylaldéhyde-1H-benzotriazol-1-acétylhydrazone et leurs complexes avec les ions Ni (II), Cu (II) et Zn (II). Tous les chélates ont une composition chimique de rapport 1/1. Les analyses spectrales montrent que les ligands réagissent sous leur forme cétonique et forment des complexes dimères plans. Les ions métalliques sont tétra coordonnées.

Les complexes des ions du fer, du cobalt, du nickel et du zinc avec le ligand base de Schiff dérivé du p-diméthylaminobenzaldehyde et de l'acide o-aminobenzoïque ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs techniques (analyse élémentaire, mesures de conductibilité, infrarouge et spectres électroniques). Les données d'analyse élémentaire proposent une stoechiométrie [ML] dans un rapport 1/1. Les mesures de conductibilité indiquent la nature non électrolytique des complexes. Les données tirées par l'infrarouge

confirment la coordination aux ions centraux à travers l'atome d'azote de l'azomethine et d'oxygène du groupement carboxylique de l'acide 2-aminobenzoïque. Les données spectrales électroniques suggèrent l'existence d'une géométrie octaédrique pour le complexe de Fe(III), planaire pour les complexes de Co (II) et de Ni (II) et tétraédrique pour le complexe de Zn(II) [35].

Récemment, une série de complexes $[M (\text{PHCAEN})\text{X}_2]$ où (PHCAEN) est le N, N'-bis(Biphénylcinnamaldéhyde)-1,2-diiminoéthane, M= Co, Ni ou Zn et X= Cl, Br, I ou NCS a été synthétisée et caractérisée. Ces composés ont une structure pseudo-tétraédrique et seul les atomes d'azote qui participent à la coordination [36].

L. C. Nathan et ses collaborateurs. [37] ont étudié l'effet de la chaîne entre les groupements d'azomethine sur la structure des complexes obtenus avec le cuivre. Des bases de Schiff obtenues à partir du N,N'-(1R,2R)-1,2-cyclohexanediamine, du 2-hydroxy-3-méthylbenzaldéhyde et du 2-hydroxy-5-méthylbenzaldéhyde ont été employées comme ligands pour les complexes de cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II). Les résultats spectroscopiques ont indiqué que les ions centraux donnent une géométrie planaire avec le groupement NNO [38].

K. H. Reddy et ses collaborateurs. [39] ont étudié une série de complexes macrocycliques de Ni (II) et de Cu (II) à base d'acétyl cétone et de différentes diamines aliphatiques et aromatiques (1,2-diamino éthane, 1,2-diamino propane, 1,2-diamino benzène, 1,3-diamino benzène et 3,4-diamino toluène) par analyse élémentaire, mesure de conductivité, RMN-¹H et IR. La mesure de leur conductivités a révélé leurs natures non électrolytiques. Les complexes macrocycliques du cuivre ont une structure carrée tandis que ceux du nickel correspondant ont une structure octaédrique en présence d'un solvant coordonné.

L'étude menée par E. Ortega et ses collaborateurs [40] sur de nouveaux complexes du zirconium (synthèse et réactivité) a permis de déduire que l'entité réactive du thioaldéhydezirconocène générée, notamment par la réaction de diméthylzirconocène et d'un équivalent de thiol, peut être impliquée dans diverses réactions de couplage. Ils ont montré sa réactivité vis à vis d'une alcynylphosphine.

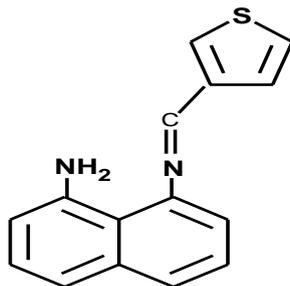
En ce qui concerne l'étude des propriétés des résines bases de schiff, S. Samal et ses collaborateurs [41] ont pu synthétiser deux nouvelles résines chélatantes bases de Schiff par une réaction de condensation de l'o-hydroxyacétophénone -4,4'-diaminodiphényléther d'une

part et le formaldéhyde et le furfuraldéhyde d'autre part. Ces résines ont été utilisées pour la séparation des ions de Cu (II) dans le mélange de Cu (II) et Ni (II) en milieu aqueux. Ils ont étudié l'effet de la concentration de ces ions métalliques, sur la coordination du Cu (II) dans les sites des résines, par un phénomène d'adsorption. Les résultats d'analyse montrent que ces résines présentent une grande capacité à extraire les ions du Cu (II) dans le mélange par une réaction de complexation.

Dans le but d'étudier l'effet du solvant sur les potentiels redox des complexes bases de Schiff de Ni (II) dérivé de salicylaldehyde et d'une diamine (N,N-2-méthyl propane -2,3-diyl-bis(salicylideiminate) nickel(II) et, N, N-1,2 cyclohexyl1,2-diyl-bis(salicylidèneiminate)-Nickel(II)); I. C. Santos et ses collaborateurs [42] ont montré que le processus électronique de ces complexes est purement diffusionnel dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) avec des potentiels de demi vague égaux successivement à 0,07 V/ECS et à 0.09 V/ECS. Ces complexes sont capables de former un film épais et stable sur la surface de l'électrode dans l'acétonitrile. Les propriétés électrochimiques des complexes bases de Schiff de Cu (II) contenant un groupement pyrrole ont été mises en évidence par voltampérométrie cyclique par J. Losada et ses collaborateurs [43]. Les résultats montrent la formation d'un film à la surface de l'électrode de travail (électrode modifiée). L'étude de leur comportement électrochimique confirme que le processus électronique de réduction est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives. L'étude de la variation de la longueur d'onde en fonction du potentiel appliqué par UV-vis, a permis d'attribuer les bandes observées vers 365- 400 nm aux transitions π - π^* du ligand et les bandes à 610, 658 et 662 nm aux transitions d-d.

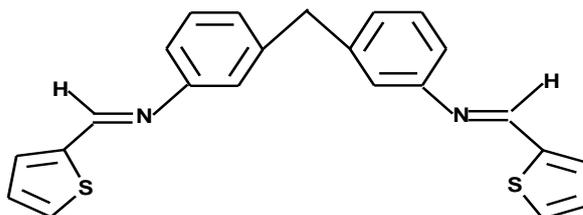
Les composés soufrés hétérocycliques représentent une classe importante de ligands dans la chimie de coordination des métaux de transition, en particulier les ligands appartenant à la famille des cycles soufrés à cinq chaînons. Les deux caractères accepteurs donneurs donnent lieu à des transferts de charge très importants entre le métal et le ligand et influencent les propriétés d'oxydoréduction des complexes qui contiennent ces ligands. Ainsi, vers la fin des années quatre-vingt, l'étude de la chimie de coordination de ligands résultant de la combinaison entre le soufre et l'azote a été très importante, et de nombreux ligands tétradentés et pentadentés contenant des pentacycliques soufrés ont été synthétisés et utilisés pour la chimie de coordination. Dans ce contexte on peut citer certains travaux :

A. S. Diab et ses collaborateurs [44] ont synthétisé un ligand type base de Schiff par réaction du 3- carboxaldehyde thiophène avec le 1,8-diaminonaphtalene (TPNA).

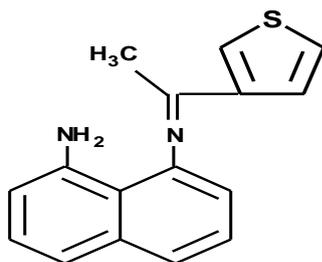


L'électropolymerisation de cette base de Schiff (TPNA) dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1 M de tetrabutylammonium tétrafluoroborate (TBAP) par voltamétrie cyclique montre la présence d'un pic anodique à 0,69 (v/Ag/ AgCl) correspondant à l'oxydation du groupe fonctionnel NH_2 . Les meilleures conditions d'electroactivité du film polymérique à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s dans le domaine allant de 0 à 1.1 V/ECS ont été obtenues en effectuant 25 cycles. L'analyse par la spectroscopie (IR) du ligand base de schiff (TPNA) montre un pic vers 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la fonction (NH_2) et à 1650 cm^{-1} correspond à vibration de déformation de la fonction imine ($\text{CH}=\text{N}$).

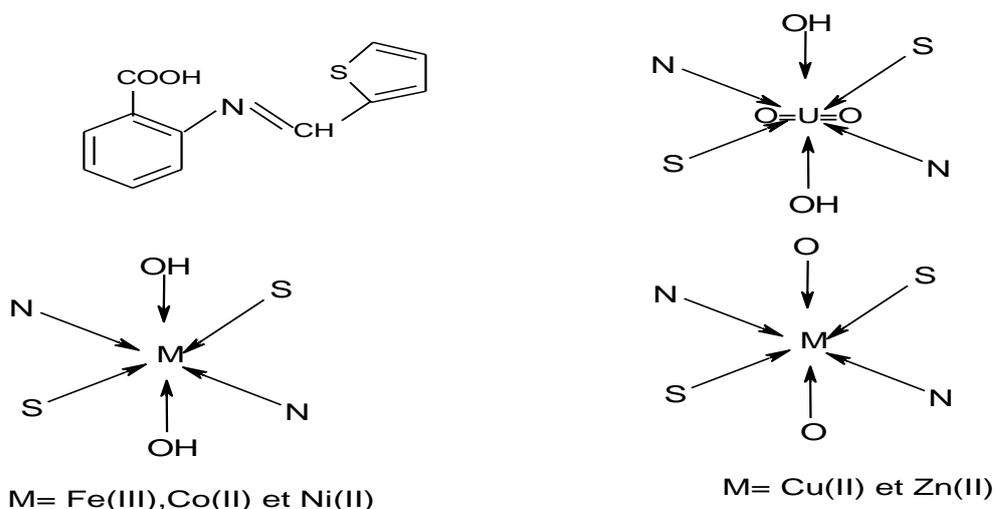
M. M. Ardakani et ses collaborateurs [45] ont synthétisé un nouveau ligand type base de Schiff nommé 4'-4'-bis(thiophènnalméthylène)dianiline par une réaction de condensation entre le 4'-4'-méthylènedianiline et le 2-carboxaldéhyde thiophène et caractérisé par (IR), RMN^1H . Ce ligand est mélangé avec le poly(vinylchloride) (PVC) dans le but de l'utiliser comme membrane pour la détection des cations métalliques tel que le plomb.



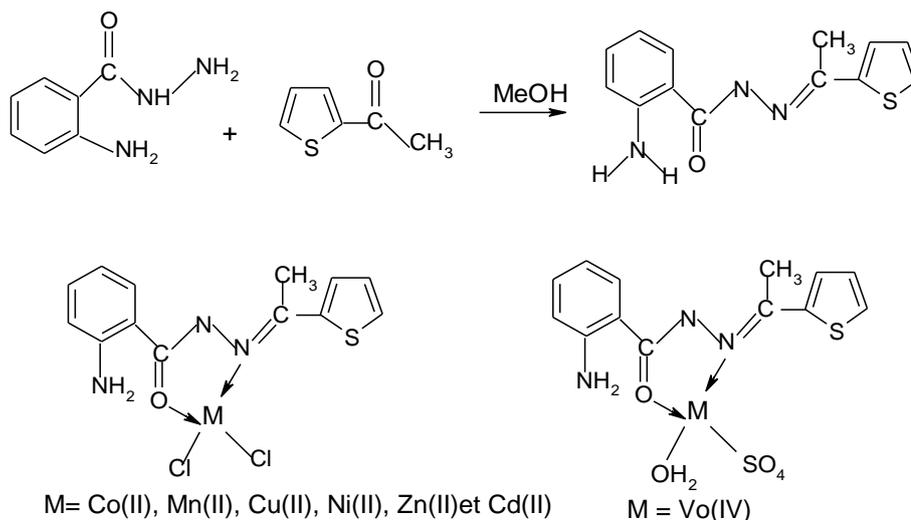
A. A. Hathoot et ses collaborateurs [46] ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff par une réaction de condensation entre une diamine (1,8-diaminonaphtaline) et l'acétyl thiophène. L'électropolymerisation de ce ligand sur une électrode de platine (Pt) et de carbone vitreux (CV) dans le milieu DMF/ACN montre la formation d'une couche mince sur la surface de l'électrode (électrode modifiée) stable en milieu aqueux ou hydroorganique (eau-éthanol).



D'autre part, G. Gehad et ses collaborateurs [47] ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff à partir de 2-thiophène carboxaldéhyde et l'acide 2-aminobenzoïque et leurs complexes de Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) et UO₂. La caractérisation de ces produits par l'IR montre que le ligand s'attache avec l'ion central par les trois sites donneurs (ONS) de l'acide carboxylique (O), l'imine (N) et le thiophène (S). L'analyse thermique par l'ATG montre la décomposition des complexes et la perte de la molécule d'eau. Les propriétés antibactériennes du ligand et ses complexes très intéressantes et leurs applications sont les point initiateurs du développement de la chimie de coordination de ces composés.



B. Kalagouda et ses collaborateurs [48] ont synthétisé et étudié la coordination des cations métalliques le oxovanadium(IV), cuivre(II), manganèse(II), nickel(II), zinc(II) et cadmium(II) avec le ligand 2-éthylthiophène-o-aminobenzoylhydrazone (ATABAZ). Les méthodes spectroscopiques montrent que la coordination du ligand avec le cation VO(IV) est bidentates, via l'imine (N) et la fonction carbonyle (O), alors que le site (N) de la fonction amine et le site (S) du thiophène restent sans coordination.



II. GENERALITES ET RAPPELES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CORROSION ET LES INHIBITEURS

II.1. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs

II.1.1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est la dégradation du métal par action du milieu environnement. C'est un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque, la nature du métal, les conditions d'emploi et le temps [49].

II.1.1.1. Principaux facteurs de la corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion sont :

- La présence d'eau liquide.
- La présence des espèces réductibles dissoutes dans l'eau.
- La présence d'ions chlorure.
- Les paramètres physiques (température, pression).
- Les conditions hydrodynamiques.
- La présence volontaire ou non des espèces chimiques inhibitrices.
- La présence des gaz dissouts tels que le bioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

II.1.1.2. Type de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus, à savoir:

a-Corrosion chimique

C'est le résultat d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide à haute température.

b-Corrosion biologique

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par les bactéries.

c-Corrosion par érosion

La corrosion par érosion de matériaux métalliques est provoquée par des mouvements de liquide qui détruisent leurs couches de passivation et accélèrent donc ponctuellement le processus de corrosion qui est lié à la circulation du fluide à des vitesses élevées.

d-Corrosion électrochimique

Ce type de corrosion est très important. Dans tous les cas c'est l'oxydation d'un métal M à l'état d'ion M^{n+} et la réduction d'une espèce oxydée (Ox) en espèces réduites (Red).

II.1.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par (NACE) « National Association of Corrosion Engineers » est la suivante: un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [50].

II.1.2.1. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, filetage,.

II.1.2.2. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités pour classer les inhibiteurs: soit par domaines d'applications (inhibiteurs organiques ou minéraux), soit par réaction partielle électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), ou par mécanisme d'action (adsorption et/ou formation).

II.1.2.3. Nature des molécules de l'inhibiteur

a- Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité . Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [51]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical amine (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH).

b- Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OR. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

II.1.2.4.Types d'inhibiteur

a- Inhibiteurs anodiques

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle anodique, nitrite, chromate, phosphate...

b- Inhibiteurs cathodiques

Dans ce cas, le cation de l'inhibiteur forme un hydroxyde insoluble sur des cathodes locales où le pH est plus basique que dans le reste de la solution. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle cathodique, car ils augmentent en valeur absolue la polarisation cathodique et diminuent l'intensité maximale.

c- Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs agissent à la fois sur les anodes et les cathodes. Dans le cas du bicarbonate de calcium qui se forme, le bicarbonate de fer agit sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes. Il faut signaler que, quelque soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en quantité insuffisante. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûre.

II.1.2.5. Mécanismes d'action

II.1.2.5.a. Mécanismes d'action électrochimique

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

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

II.1.2.5.b. Mécanismes d'action inter faciale

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En général, la surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

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

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

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

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

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais ils sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple). Ainsi, ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant une faible porosité et une bonne stabilité.

II.1.2.6. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur

de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation:

$$P (\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} 100 \quad (1)$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

II.1.2.7. Inhibition en milieu acide

Parmi les inhibiteurs pour les solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels- NH_2 (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{COOH}$ (carboxyle), $-\text{PO}_4$ (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, mais il s'applique à tous les inhibiteurs organiques.

La nature des inhibiteurs est très variée, ceux-ci peuvent être des éléments très simples comme les ions halogénures, des composés organiques contenant des éléments des groupes V et VI de la classification périodique (azote, phosphore, arsenic, soufre, sélénium), des composés organiques présentant des liaisons multiples, et enfin des composés organiques de poids moléculaires élevés (protéine, polysaccharide). Tous ces inhibiteurs peuvent retarder les réactions anodiques ou cathodiques, mais dans tous les cas, la première étape consiste en l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal, exemple d'oxyde. Ils en suit que l'efficacité de l'inhibiteur varie souvent avec le taux de recouvrement, et donc la concentration

d'inhibiteur. Dans certains cas (thiourée, amines), une très faible concentration peut stimuler la corrosion[52].

L'adsorption de l'inhibiteur dépend de nombreux paramètres tels que le potentiel de la surface, la structure de l'inhibiteur et l'interaction des molécules d'inhibiteur avec les molécules d'eau. Les mécanismes d'action des inhibiteurs peuvent être très différents à savoir :

-Formation d'une barrière de diffusion affectant à la fois les réactions anodiques et cathodiques par adsorption de grosses molécules (protéine, polysaccharide).

- Blocage des sites de réaction par le fait que l'interaction entre les inhibiteurs adsorbés et les atomes métalliques de la surface, peut empêcher ces derniers de participer aux réactions anodiques ou cathodiques.

-Participation aux réactions d'électrodes en jouant le rôle de catalyseurs (cas par exemple de la corrosion du fer dans HCl en présence de composés d'aniline, de benzaldéhyde).

-Modification des propriétés de la double couche électrisée. Dans le cas du fer par exemple, l'incorporation d'ions ammonium quaternaire à la double couche rend le potentiel plus positif et retarde la charge des ions H^+ .

II.1.2.8. Méthode d'étude des inhibiteurs

Il est indispensable de savoir déterminer le taux d'inhibition à porter par un composé. Il se définit de la façon suivante :

$$T(\%) = (A_0 - A_1) / A_0 * 100 \quad (2)$$

Suivant la méthode des mesures choisies, A_0 représente la perte de poids, la quantité d'hydrogène dégagée et l'intensité du courant de corrosion du métal plongé pendant un temps donné, et A_1 est la grandeur correspondante lorsque le réactif contient l'inhibiteur. La surface des échantillons peut être la même ou les paramètres A_0 et A_1 seront définis par rapport à l'unité de surface. Deux méthodes électrochimiques conduisent à la détermination de l'intensité du courant de corrosion :

a. Méthode des droites de Tafel

L'extrapolation jusqu'au potentiel de corrosion de la droite de Tafel obtenue lorsqu'on trace la courbe $\log(I)=f(e)$ donne l'intensité de courant corrosion. L'obtention d'une valeur significative suppose que différentes conditions, qui ont été exposées sont satisfaites. Le tracé des courbes $i=f(e)$ lorsque le métal est plongé successivement dans une solution exempte l'inhibiteur ou contenant l'inhibiteur peut fournir des renseignements utiles sur le mode d'action anodique ou cathodique des inhibiteurs.

b. Méthode de mesure de la résistance de polarisation

La pente de la droite obtenue sur le courbe $\log(i) = f(E)$ lorsque l'on impose une surtension de quelques millivolts d'une part et le potentiel de corrosion du métal est une fonction de l'intensité du courant de corrosion d'autre part. Le rapport dE/di appelé résistance de polarisation et proportionnelle à l'inverse de i (corr). C'est une méthode rapide pour une même solution, il suffit de comparer les valeurs des résistances de polarisation mesurées avec différents inhibiteurs pour effectuer un classement de ceux-ci suivant leur efficacité. Depuis quelques années l'intensité de corrosion peut être déterminée par une méthode impulsionnelle qui aboutit à la mesure de la résistance de transfert. Pour que les mesures de la vitesse de corrosion faites par ces méthodes aient un sens, il faut que la cinétique de la corrosion ne se modifie pas avec le temps. En effet, on supposant que $i(\text{corr.})$ est constant dans le temps, on peut calculer la perte de poids, d'où la perte d'épaisseur du métal au bout d'un temps très long, par exemple plusieurs années, alors que la mesure n'a duré que quelques minutes ou quelques heures.

II.2. Rappels bibliographiques sur la corrosion et les inhibiteurs

Les acides trouvent une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont plus fréquemment employés. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces en milieu acide sulfurique [53], tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [54] et les aminoacides sont efficaces en milieux chlorhydriques. Concernant les autres types d'inhibiteurs, il est reconnu que les polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Khalifa et ses collaborateurs [55] ont montré l'efficacité

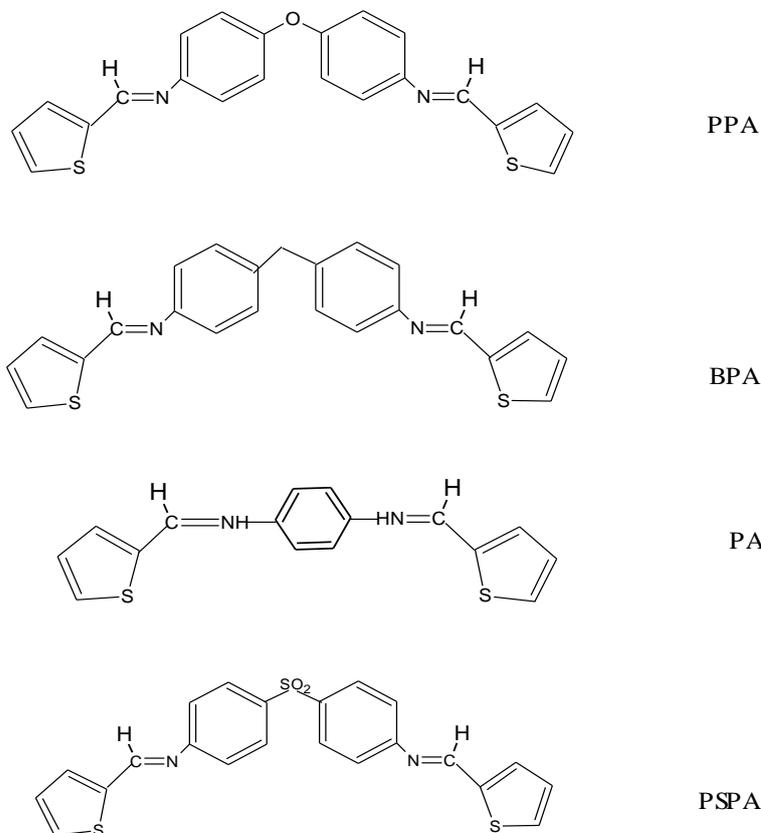
inhibitrice importante du poly (4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 M. D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H_2SO_4 1 M [56], de l'alliage $\text{Cu}_6\text{O}-\text{Zn}_4\text{O}$ dans HNO_3 0.5 M, de l'acier dans HCl 1 M et HClO_4 1M et du zinc dans H_2SO_4 1 M. Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure.

Un nombre important d'articles et de revues ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons particulièrement ceux consacrés au domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion.

EL Issami Souad et ses collaborateurs [57] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0,5 M par des composés organiques de type triazole à 20 °C. Les méthodes utilisées sont le tracé des courbes intensité-potentiel, la mesure de la résistance de polarisation et la gravimétrie. Les résultats obtenus montrent que le 3-amino-1,2,4 triazole (ATA) et le 3,5-diamino-1,2,4 triazole (DTA) réduisent de manière effective la vitesse de corrosion du cuivre en milieu HCl 0,5 M. L'examen des courbes de polarisation sans et avec addition de l'ATA ou du DTA révèle que ces deux composés ont une action cathodique. Les valeurs des efficacités inhibitrices estimées par les trois méthodes sont en bon accord. La valeur moyenne de ces efficacités (IE %) a tendance à augmenter avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale à des concentrations égales à 10^{-3} et 10^{-4} M respectivement pour l'ATA et le DTA. La variation de l'efficacité inhibitrice moyenne en fonction de $\log(C)$ indique que l'adsorption de ces deux inhibiteurs suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.

M. Behpour et ses collaborateurs [58] ont étudié par la polarisation Potentiodynamique et les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de quatre ligands bases de Schiff dérivés de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M le 4,4'-bis(2-carboxaldehyde thiophene) diphenyl diimino éther (PPA), 4,4'-bis(2-carboxaldehyde-thiophène) diphenyl diimino methane (BPA), 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino phenyl (PA) et 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino sulfonyl (PSPA). Les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes, la variation de l'efficacité inhibitrice dépend de

la nature de substituant et subit la sequence PPA > PA > PSPA > BPA et leurs adsorption à la surface de l'acier obeit à l'isotherme de langmuir.



Y.K. Agrawal et ses collaborateurs [59] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'éthylène diamine N- N-dibenzylidene (EDDB), éthylène diamine N,N (p-methoxybenzylidène) (EDMDB) et éthylène diamine N,N- disalicylidene (EDDS) vis à vis de la corrosion de zinc en milieu acide sulfurique. L'effet de divers paramètres sur l'efficacité de ces inhibiteurs a été étudié. L'éthylène diamine N, N-di (p-methoxybenzylidene) et l'éthylène diamine N, N- disalicylidene donnent 99% de protection sous une variété de conditions. Les énergies d'activation en présence et en absence des inhibiteurs ont été calculées. Ils ont démontré qu'un inhibiteur efficace est caractérisé par une diminution un peu plus grande d'énergie libre d'adsorption et une entropie d'adsorption relativement inférieure. Les résultats obtenus indiquent que ces composés sont des inhibiteurs cathodiques en milieu acide sulfurique.

C. Kaan et ses collaborateurs[60] ont étudié l'efficacité de N-(2-hydroxyphenyl) salicyaldimine (A), N-N-(salicyaldehyde) 1,3 diaminopropane (B) et N-N- (2-hydroxybenzyl)

1,3-diaminopropane (C) et dérivé de la réduction de N, N- (salicyaldehyde) - 1,3-diaminopropane (D), comme inhibiteurs de corrosion. La polarisation, la perte de masse et les expériences électrochimiques (spectroscopie d'impédance) ont montré que le composé (C) présente un meilleur pouvoir inhibiteur parmi les composés étudiés.

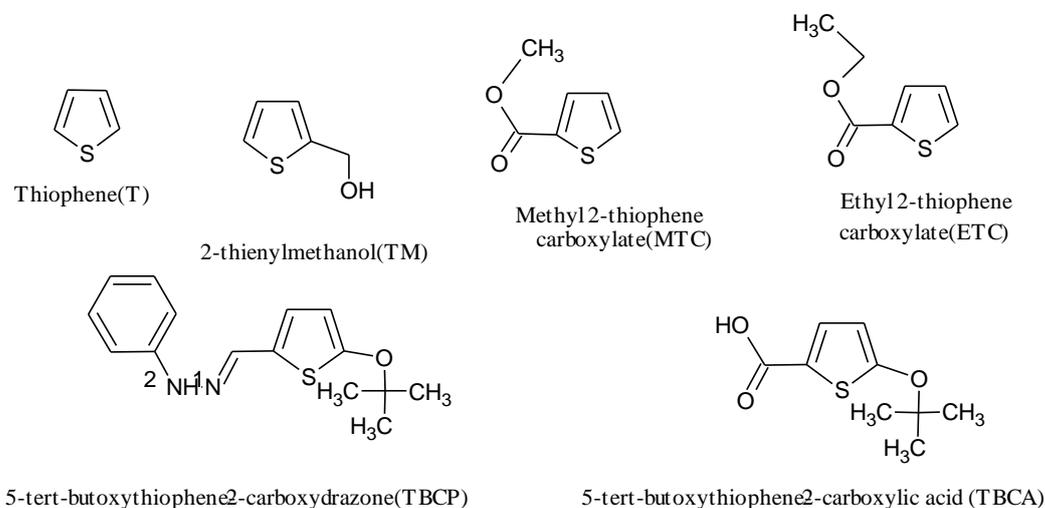
D'autre part, J. D.Talati et ses collaborateurs[61] ont montré l'efficacité inhibitrice importante de l'aniline-N-salicylidenes m-substituée vis-à-vis de la corrosion du zinc à différentes concentrations en milieu acide sulfurique. Ils ont trouvé que l'efficacité des inhibiteurs est proche de 99% et conclu que le groupement salicylidene de l'inhibiteur comprenant le groupe imine dans la molécule synthétisé joue un rôle dominant dans l'inhibition, indiquant une interaction forte des molécules organiques sur la surface de métal. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude de polarisation potentiodynamique indique que ces inhibiteurs sont du type mixte.

L'effet de nouveaux composés dérivés de l'aniline comme le 2-chloroaniline, le 2-fluoroaniline, 2-aminophénol, 2-éthylamine, α -anisole aminé et le α -toluidine sur l'inhibition de cuivre en milieu chlorhydrique 0.5 M a été étudié par K. F. Khaled et ses collaborateurs [62]. Les mesures électrochimiques par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance indiquent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs obéit à l'isotherme de Temkin.

M. Ehteshamzade et ses collaborateurs [63] ont étudié l'action des films dérivés de deux ligands type bases de Schiff, N, N'-éthylène-bis (salicylidénimine) S-o-ph-S et N, N'-ortho-phénylène-bis (salicylidénimine) S-E-S, par des techniques électrochimiques en milieu acide chlorhydrique. Les résultats d'étude électrochimique montrent que l'efficacité d'inhibition de (S-o-ph-S) est meilleure que (S-E-S) et les deux types d'inhibiteurs s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir, ainsi que les calculs thermodynamiques indiquent que (S-o-ph-S) a une plus grande constante d'adsorption et une énergie libre d'adsorption plus négative.

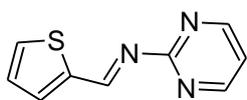
L'étude de l'influence du thiophène et ses dérivés sur l'inhibition de corrosion de l'acier dans la solution d' H_2SO_4 0.5M a montré que le phénylhydrazone 5-tert-butoxythiophène-2-carbaldéhyde (TBCP) est le meilleur inhibiteur[64]. L'efficacité avec la concentration atteint 87% à 5×10^{-3} M. L'étude de la polarisation potentiodynamique indique clairement qu'il agit comme inhibiteur cathodique.

Notons aussi que son efficacité n'est pas affectée par l'élévation de la température et le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de type langmuir.

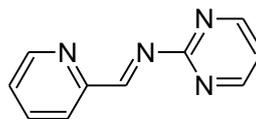


Les propriétés inhibitrices à la corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique 0,5 M par 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) ont été étudiées par Et-Sayed et ses collaborateurs en utilisant des techniques et des mesures électrochimiques de perte de poids [65]. Les mesures électrochimiques après diverses périodes d'immersion entre 0, 24 et 48 h ont prouvé que la présence d'ATT et l'augmentation de sa concentration diminuent de manière significative les courants cathodiques et anodiques de corrosion. Les mesures de perte de masse après différentes périodes d'immersion comprises entre 6 à 48 h indiquent d'une part que la dissolution du cuivre diminue, et d'autre part, le coefficient d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'ATT.

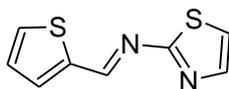
A. Yurt et ses collaborateurs [66] ont étudié par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique le pouvoir inhibiteur de bases de Schiff substituées le E- 2-aza-2-pyrimidine-2-yl-vinyl thiophène (PT), Z- le vinyle 1-aza-2-(2-pyridyl) pyrimidine (PP), E- vinyle 2-aza-2-(1,3-thiazol-2-yl) thiophène 2 (TT), et le Z- vinyle 1-aza-2-(2-thienyl) (TBT) vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.1M. Les courbes de polarisation indiquent que les bases de Schiff étudiées agissent comme inhibiteurs anodiques, et que la variation de l'efficacité inhibitrice dépend du type et de la nature de substituant, et que l'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de langmuir.



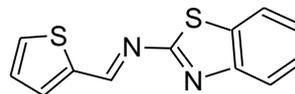
(PT)



(PP)

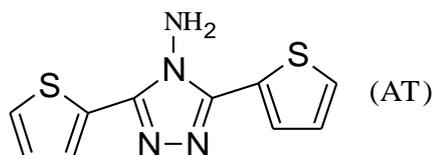


(TT)



(TBT)

L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazol (AT) sur la corrosion de l'acier dans les solutions acides HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M é été étudié par Bentiss et coll [67] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique est considéré comme subsatnce non toxique.



(AT)

Machu a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote le milieu chlorhydrique [68]. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10⁻³ M [69, 70]. Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre [71]. C'est donc dans ce contexte que nous allons apporter notre contribution à la synthèse de nouveaux molécules organiques hétérocycliques bases de Schiff contenant un ou plusieurs atomes d'azote et de soufre, et à la lumière de cette étude bibliographique nous nous sommes intéressés à l'application de ces nouveaux composés comme inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier en milieu acide.