الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1 FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie électrochimique

Par

BOUKAZOULA Soraya

THÈME

Synthèse et étude des propriétés électrochimiques et complexantes de nouveaux composés bases de Schiff et leur application dans plusieurs domaines.

Soutenue le 28/11/2024 devant le Jury:

MAOUCHE Naima	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
HAFFAR Djahida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
FERKHI Mosbah	Professeur	Univ.M. S.B. Y. Jijel	Examinateur
DJEDOUANI Amel	Professeur	E.N.S. Constantine	Examinatrice
BENABID Sonia	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
KHELLADI Mohamed Redha	Professeur	Univ. M.B.I.BBA	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux (LEM), Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS SETIF-1 sous la direction du professeur M^{me} **Djahida HAFFAR**.

Tout d'abord, je remercie Dieu, le tout-puissant, de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience nécessaires pour terminer ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à la directrice de cette thèse, Professeur **Djahida HAFFAR**, qui a guidé, suivi le déroulement et l'exécution de ce travail. Je la remercie également pour sa présence, sa patience, sa disponibilité et pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail.

Je remercie également M^{me} **Naima MAOUCHE**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, M^{me} Amel DJEDOUANI Professeur à l'U.N.S de Constantine, M^{me} Sonia BENABID, Docteure à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, Monsieur Mohamed Redha KHELLADI Professeur à L'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, et Monsieur Mosbah FERKHI, Professeur à l'Université Mohammed Seddik Benyahia de jijel pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaires et des Complexes (LEMMC).

Je suis particulièrement reconnaissant envers mes amis et collègues, Mounira Mesbah, Sonia Benabid, Rahma Rikouh, Linda Toukel, Ameera Abd Almajeed Madi Abdallah, Khadidja Boukerche et Samira Ghedjati pour leur amitié, leur aide précieuse et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

Je remercie également ma famille, et tout particulièrement mon mari et mes sœurs, pour leur soutien inconditionnel et leur patience durant ces années de travail intense. Sans eux, cette aventure n'aurait pas été possible.

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

Dédicace

Je dédie ce modeste travail spécialement à l'esprit de ma chère mère Allah Yerahamha. Je souhaitais de tout mon cœur s'elle était avec moi aujourd'hui et à mon père.

A mon Mari et à mes Enfants Abd Errahmene, Ahmed et Ayoub.

A mes Frères et Sœurs et à Leurs Enfants.

A toute ma Famille et ma Belle Famille et mes

Amies.

Liste des tableaux

Tableau II.1. Composition massique de l'acier au carbone 61
Tableau III.1. Données cristallographiques de raffinement et de collecte de L66
Tableau III.2. Valeurs expérimentales des longueurs et angles des liaisons de L 67
Tableau III.3. Géométrie des liaisons hydrogène (Å) 68
Tableau III.4. Valeurs d'absorption de l'IR des ligands L et L' à l'état solide72
Tableau III.5. Caractéristiques physico-chimiques des complexes
LCo et LNi76
Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence
de différentes concentrations des composés L et L' après 24 heures d'immersion dans
une solution HCl 1 M obtenus par gravimétrie84
Tableau IV.2. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 en absence et en
présence de différentes concentrations de L et L' après 24 heures d'immersion dans
une solution de H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenus par gravimétrie
Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M
obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition
de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C.
Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans
H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant
et après addition de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C95
Tableau IV.5. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de
la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M obtenue par
courbes de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations
des composés L et L' à 25 °C
Tableau IV.6. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la
corrosion de l'acier au carbone dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenus par
courbes de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations des
composés L et L' à 25 °C

Tableau IV.7. Valeurs du coefficient R^2 des modèles d'adsorption de l'acier au	
carbone dans HCl en présence des inhibiteurs Let L' pour les trois méthodes à	
différentes concentrations à 25 °C.)3
Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des composés L et L' sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour différentes méthodes étudiées	
à 25 °C)4
Tableau IV.9. Valeurs du coefficient R ² des modèles d'adsorption de l'acier au	
carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs Let L'pour les trois méthodes à différentes concentrations à 25 °C.	
Tableau IV.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des composés	
L et L' sur l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M pour différentes méthodes	
étudiées à 25 °C.)7
Tableau IV.11. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la	
corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 Men absence et en présence	
de 10 ⁻³ M des composés L et L' à différentes températures10)9
Tableau IV.12. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la	
corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence	
de 10 ⁻³ M des ligands L et L'à différentes températures	11
Tableau IV.13. Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la	
surface de l'acier au carbone X48.	14
Tableau IV.14. Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la surface de l'acier au carbone X48. 11	16
Tableau IV.15 . Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs	
sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures	18
Tableau IV.16. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs	
sur l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à différentes températures	19
Tableau IV.17. Données MFA de rugosités des surfaces de l'acier au carbone	
en milieu HCl 1M, en absence et en présence de L et L' à 25 °C	24
Tableau IV.18. Données MFA de rugosités des surf aces de l'acier au carbone	
en milieu H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence de L et L' à 25 °C12	26

Tableau IV.19. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et
en présence de différentes concentrations de LNi après 24 heures d'immersion
dans une solution HCl 1 M obtenus par gravimétrie à 25 °C
Tableau IV.20. Paramètres d'impédances relatifs à la corrosion de l'acier
au carbone dans HCl 1M en présence des différentes concentrations des
complexes LNi et LCo à 25 °C.
Tableau IV.21. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la
corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M obtenus par les courbes
de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations
des composés LCo et LNi à 25 °C.
Tableau IV.22. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des complexes
LNi et LCo sur l'acier au carbone dans HCl 1 M pour les deux méthodes
étudiées à 25 °C.
Tableau IV.23. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes
de polarisation de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de
LNi et LCo à différentes températures
Tableau IV.24. Caractéristiques thermodynamiques des complexes
LNi et LCo sur la surface de l'acier au carbone.
Tableau IV.25. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs
sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures
Tableau IV.26. Valeurs des principaux paramètres électrochimiques du
ligand L et de ses complexes de Ni et Co
Tableau IV.27. Paramètres chimiques quantiques calculés pour les ligands
L et L'
Tableau IV.28. Charges atomiques de Mulliken calculées pour L et L'
Tableau IV.29. Valeurs des énergies calculées entre les molécules inhibitrices
étudiées et la surface du Fe (110) en absence et en présence d'eau de L et L'15
Tableau IV.30. Distance entre les hétéroatomes de L, L' et les atomes
de fer sur le plan(110)
Tableau V.1. Valeurs des concentrations effectives (EC ₅₀) des molécules
L, L' et du BHT

Tableau V.2: Variation de l'absorption des produits étudiés en fonction du temps	,
mesurée à $\lambda = 470$ nm.	.163
Tableau V.3. L'activité antioxydante (AA %) déterminée des produits étudiés	
après 24 heures.	.164

Liste des figures

Figure.I.1. Mode d'action des inhibiteurs anodique ou passivant
Figure.I.2. Mode d'action des Inhibiteurs cathodiques
Figure.I.3. Mode d'action des inhibiteurs mixtes.
Figure.II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation
Figure.II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristiques d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion
Figure.II.3. Principe physique de l'impédancemétrie
Figure.II.4. Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pur)
Figure.II.5. Représentation de Nyquist de l'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge de matière (a) et leur circuit équivalent (b)
Figure.II.6. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance 52
Figure.II.7. Représentation d'impédance électrochimique, de Bode
Figure.II.8. Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur).
Figure.II.9. Montage expérimental d'un Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000)
Figure.III.1. Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du ligand, distorsion de la structure moléculaire (b).
Figure.III.2. Cellule unitaire du composé L, fournie par des liaisons hydrogène intramoléculaires.
Figure.III.3. Réseau 3D supramoléculaire, (a) superposition des molécules (b)
chaînes hélicoïdales chirales (c) intersection des deux types de chaînes
Figure.III.4. Spectre UV-visible des ligands L et L'
Figure.III.5. Spectres IR des ligands L et L'
Figure.III.6. Spectre RMN ¹ H et ¹³ C du ligand L
Figure.III.7. Spectre RMN ¹ H et ¹³ C du ligand L'

Figure.III.8. Spectres IR des complexes LNi et LCo
Figure.III.9. Spectre UV-visible des complexes LNi et LCo
Figure.III.10. Spectres IR des complexes L'Ni et L'Co
Figure.IV.1. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en
fonction de différentes concentrations des composés L et L'dans HCl 1 M85
Figure.IV.2. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en
fonction de différentes concentrations des composés L et L' dans H ₂ SO ₄ 0,5 M 87
Figure.IV.3. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5
M contenant 10 ⁻⁴ M du L avant et après immersion de l'acier au carbone X48 87
Figure.IV.4. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M et H_2SO_4 0,5 M contenant 5.10^{-4} M du L' avant et après immersion de l'acier au carbone X48 88
Figure.IV.5. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans
la solution HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations des
inhibiteurs L et L' à 25 °C
Figure.IV.6. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone au carbone dans le HCl 1 M
avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs L et L' à 25°C 91
Figure.IV.7. Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance
électrochimique. 91
Figure.IV.8. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations des
inhibiteurs L et L' à 25 °C
Figure.IV.9. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans le H ₂ SO ₄ 0.5 M,
avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs L et L' à 25°C 94
Figure.IV.10. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M
sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L et L' 96
Figure IV.11. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L et L' 98
Figure.IV.12. Mécanisme proposé pour l'adsorption d'un inhibiteur en milieu
H ₂ SO ₄

Figure.IV.13. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl
1M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C102
Figure.IV.14. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C
Figure.IV.15. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C103
Figure.IV.16. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C105
Figure.IV.17. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C105
Figure.IV.18. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L' pour les trois méthodes à 25 °C106
Figure.IV.19. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et en présence des composésL et L' à différentes températures
Figure.IV.20. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence des composés L et L' à différentes températures110
Figure.IV.21. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10 ⁻³ M des ligands L et L'dans HCl 1 M à différentes températures
Figure.IV.22. Tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de $1/T$ en absence et en présence de 10^{-3} M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures
Figure IV.23. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10 ⁻³ M des ligands L et L'dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes températures
Figure IV.24. Tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de $1/T$ en absence et en présence de 10^{-3} M des ligands L et L' dans H_2SO_4 0.5 M à différentes températures115
Figure.IV.25. Variation de ΔG^{o}_{ads} en fonction de la température dans HCl117
Figure.IV.26. Variation de $\Delta \textit{Gads}^{\circ}$ en fonction de la température dans H_2SO_4 119
Figure.IV.27. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence de
10 ⁻³ M de L121

Figure.IV.28. Image MFA illustrée en 3D (à gauche) et 2D (à droite) de la surface de
l'acier au carbone avant et après 24h d'immersion dans HCl 1 M en absence et en
présence de 10 ⁻³ M des inhibiteurs étudiés
Figure.IV.29. Image MFA illustrée en 3D (à gauche) et en 2D (à droite) de la surface de l'acier au carbone avant et après 24 h d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5 M, en absence et en présence de 10 ⁻³ M des inhibiteurs étudiés
Figure.IV.30. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du complexe LNi dans HCl 1 M
Figure.IV.31. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M contenant 5. 10^{-5} M de LNi avant et après immersion de l'acier
Figure.IV.32. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans la solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs LCo et LNi à 25 °C
Figure.IV.33. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone dans le HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs LNi et LCo à 25 °C130
Figure.IV.34. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs LCo et LNi132
Figure.IV.35. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence des complexes LNi et LCo pour les deux méthodes à 25 °C134
Figure.IV.36. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence des complexes LNi et LCo à différentes températures
Figure.IV.37. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 2.5 x 10 ⁻³ M de LNi et de 5 x 10 ⁻³ M de LCo dans HCl 1 M à différentes températures137
Figure.IV.38. Tracés de Ln (i _{corr} /T) en fonction de 1/T en absence et en présence de 2.5 x 10 ⁻³ M de LNi et de 5 x 10 ⁻³ M de LCo dans HCl 1 M à différentes
températures
Figure.IV.39. Variation de $\Delta Gads^{\circ}$ en fonction de la température des complexes LNi et LCo sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures
Figure.IV.40. Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du L donnée par B3LYP / 6-31G (dp)142

Figure IV.41. Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire
à la frontière (HOMO et LUMO) du L' donnée par B3LYP / 6-31G (dp)143
Figure.IV.42. Potentiel électrostatique moléculaire PEM de molécules étudiées146
Figure.IV.43. Distribution des charges Mulliken des bases de Schiff L et L'147
Figure.IV.44. Configurations d'équilibre d'adsorption de L sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus en absence et en présence d'H ₂ O
Figure.IV.45. Configurations d'équilibre d'adsorption de L' sur la surface Fe (110)
en absence et en présence d'H ₂ O
Figure.V.1. Pouvoir réducteur au ferricyanure de potassium en fonction des
concentrations de L, L' et du BHT161
Figure.V.2. Concentration effective EC50 des ligands L, L' et du BHT162
Figure.V.3. Activité antioxydante du L, L', du BHT, du DMSO et du MEOH163
Figure.V.4. Activité antioxydante (AA%) déterminée après 24 h, pour L, L' et
BHT164

Liste des schémas

Schéma I.1. Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff	4
Schéma I.2. Différents types de bases de Schiff	5
Schéma I.3. Les complexes mononucléaires, binucléaires et trinucléaires	6
Schéma I.4. Différents structure des complexes	7
Schéma I.5. Causes du stress oxydatif	19
Schéma I.6. Principaux facteurs induisant la formation de radicaux libres	20
Schéma .I.7. Structure du produit synthétisé par S. Mouzali et coll	23
Schéma I.8. Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll	24
Schéma I.9. Bases de Schiff synthétisé par M. M. Abdelsalam	26
Schéma I.10. Synthèse des composés bases de Schiff, le BD et le BT	27
Schéma I.11. Composés synthétisés par Debab et col	28
Schéma I.12. Structures de composés B1 et B2	28
Schéma I.13. Structures de composés Q1 et Q2	29
Schéma I.14. Molécule étudiée par R. A. Rikkouh et coll	29
Schéma I.15. Structures des bases de Schiff HMAMB, HNCAMB, TMCAMB TMCATP	
Schéma I.16. Structure des molécules DBB, MBB et CBB.	31
Schéma I.17. Structure proposé pour Co(II) <i>N</i> -butylmethyldithiocarban Co[BuMedtc] ₂ .	
Schéma I.18. Structure proposé pour Co (II) <i>N</i> -ethylbenzyldithiocarban Co[EtBenzdtc] ₂ .	
Schéma I.19. Structure moléculaire du ligand et de ses complexes	35
Schéma I.20. Formation des complexes métalliques	36
Schéma I.21. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L	37
Schéma I.22. Synthèse des composés de A ₁ à D ₄	38

Schéma I.23. Structure des composés 3a et 3b	39
Schéma III.1. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L.	64
Schéma III.2. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L'	65
Schéma III.3. Schéma réactionnel de l'obtention des complexes du ligand L	76
Schéma III.4. Schéma réactionnel de l'obtention des complexes du ligand L'	76

Sommaire

Introduction générale	. 1
Références bibliographies	. 3
CHAPITRE I	
I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	. 4
I.1. GENERALITES	. 4
I.1.1. Généralités sur les bases de Schiff	. 4
I.1.1.a. Définition d'un ligand base de Schiff	. 4
I.1.1.b. Classification des ligands bases de Schiff	. 5
I.1.2.Généralités sur les complexes de coordination	. 5
I.1.2.a. Définition d'un complexe	. 5
I.1.2.b. Structure des complexes	. 6
I.1.2.c. Métaux de transition	. 7
I.1.3. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion	. 8
I.1.3.1. Généralités sur la corrosion	. 8
I.1.3.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	12
I.1.4. Généralités sur l'activité antioxydante	18
I.1.4.2. Radicaux libres	19
I.1.4.3. Antioxydants	21
I.1.4.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	21
I.1.4.5. Mécanismes d'antioxydation	21
I.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	22
I.2.1. Rappels bibliographiques sur la synthèse et l'étude électrochimique des	
ligands et complexes bases de Schiff utilisés comme inhibiteurs de corrosion en	
milieu acide	22
1.3.2. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme	
antioxydants	36

CHAPITRE II	
II. METHODES D'ETUDE UTILISEES ET CONDITIONS	
EXPERIMENTALES	
II.1. Méthodes physicochimiques d'analyses utilisées	45
II.1.1.Chromatographie sur couche mince (CCM)	45
II.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	45
II.1.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)	46
II.1.4. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	46
II.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)	46
II.2. Méthodes électrochimiques utilisées	47
II.2.2. Courbes de polarisation	47
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	50
II.2.3.1.Formes de diagramme d'impédance (Nyquist)	52
II.2.3.2.Diagramme de Bode	52
II.2.3.3.Circuit équivalent	53
II.2.4. Analyses de surface	54
II.2.4.1. Microscopie électronique à balayage	5∠
II.2.4.2. Microscopie à force atomique	55
II.2.5. Etudes théoriques	55
II.2.5.1. Théorie de la densité fonctionnelle	55
II.2.5.2. Simulation de la dynamique moléculaire	55
II.3. Méthode chimique utilisée	56
II.3.1. Gravimétrie	56
II.3.2. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	56
II.3.2.1. Méthode de FRAP (FerricReducing-Antioxidant Power)	

II.3.2.2. Méthode de blanchissement du β-carotène	
II.4. Appareillages utilisés et conditions expérimentales	
II.4.1.Appareillages utilisés	
II.4.1.1.Chromatographie sur couche mince	
II.4.1.2. Diffraction des rayons X	
II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge (IR)	
II.4.1.4.Résonance magnétique nucléaire RMN ¹ H	
II.4.1.5. Spectroscopie UV-visible	
II.4.1.6.Point de fusion	
II.4.1.7. Méthodes électrochimique	
II.4.1.8. Méthodes chimique	
II.4.2. Conditions expérimentales	
II.4.2.1. Réactifs, solvants et matériau utilisés	
II.4.2.2.Préparation de l'échantillon	
II.4.2.3. Milieux et gammes d'études	
Références bibliographiques	
CHAPITRE III	
III. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX LIGANDS	
BASES DE SCHIFF ET DE LEURS COMPLEXES DE NICKEL ET DE	
COBALT	
III.1. Synthèse des ligands bases de Schiff	
III.1.1. Synthèse du ligand 2, 4-Bis(2-hydroxynaphthaldehyde)diiminotholuene	
(L)	
III.1.2. Synthèse du ligand 2, 4-Bis (4-diaminobenzenaldehyde)diiminotholuene	
(L')	
III.2. Caractérisation des deux bases de Schiff L et L'	
III.2.1. Caractérisation structurale du ligand L par DRX	

III.2.1.1. Unité asymétrique	66
III.2.1.2. Réseau 3D supramoléculaire	69
III.2.2. Caractérisation physico-chimiques des deux bases de Schiff L et L'	70
III.2.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	70
III.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	71
III.2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RI et du carbone (RMN ¹³ C)	
III.3.Synthèse et caractérisation des complexes métalliques	75
III.3.1. Synthèse des complexes de cobalt (LCo et L'Co) et de nickel (LNi e	· ·
III.3.2. Caractérisation des complexes LNi et LCo	
III.3.2.1. Spectroscopie infrarouge	77
III.3.2.2.Spectroscopie UV-visible	78
III.3.3. Caractérisation des complexes L'Ni et L'Co	79
III.3.3.1. Spectroscopie infrarouge	79
Références bibliographiques	80
CHAPITRE IV IV. RESULTATS DE L' ETUDE EXPERIMENTALE ET THIORIQ	_
L'EFFET INHIBITEUR DES LIGANDS BASES SCHIFF L, L'ET COMPLEXES VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER AU CA	
X48 EN MILIEU HCL ET H2SO4	
IV.1. Etude expérimentale	83
IV.1.1. Effet de concentration des ligands L et L' en milieu HCl et H ₂ SO ₄	83
IV.1.1.1 Mesures par la perte de poids (gravimétrie)	83
IV.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de L et L'	89
IV.1.1.3. Courbes de polarisation de L et L'	95
IV.1.1.4. Isotherme d'adsorption	101

IV.1.2. Effet de la température en milieu HCl et H ₂ SO ₄ des composés L et L'107
IV.1.2.1. Effet de la température en milieu HCl des composés L et L'107
IV.1.2.2. Effet de la température en milieu H ₂ SO ₄ des ligands L et L'109
IV.1.2.3. Paramètres d'activation de L et L' en milieu HCl et H ₂ SO ₄ 112
IV.1.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption de L et
L' en milieu HCl et H ₂ SO ₄
IV.1.3. Analyse de la surface
IV.1.3.1. Etude de la surface de l'acier au carbone par microscopie électronique à balayage (MEB)
IV.1.4. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone des complexes de LCo et LNi dans les milieux acides
IV.1.4.1. Etude gravimétrique du complexe LNi en milieu HCl 1 M127
IV.1.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique des complexes LNi et LCo en milieu HCl 1 M
IV.1.4.3.Courbes de polarisation des complexes LCo et LNi en milieu HCl132
IV.1.4.4.Isotherme d'adsorption
IV.1.4.5. Effet de la température des complexes LNi et LCo
IV.1.4.6. Comparaison entre le ligand L et ses complexes LNi et LCo dans HCl
1 M
IV.2. Etude théorique140
IV.2.1. Etude théorique par la théorie des fonctionnelles de la densité (TFD) et par
la simulation de la dynamique moléculaire (SDM)140
IV.2.1.1. Etude théorique par (TDF)
Références bibliographiques154

CHAPITRE V

V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES COMPOSES		
SYNTHETISES L ET L'	160	
V.1. Évaluation de l'activité antioxydante	160	
V.1.1. Test du pouvoir réducteur au ferricyanure de potassium	160	
V.1.2. Test de blanchissement du β-carotène	162	
Références bibliographiques	166	
Conclusion gánárala	167	



Introduction générale

La corrosion est une forme complexe de détérioration des matériaux. Elle peut être considérée comme une réaction d'oxydoréduction dans laquelle le matériau est oxydé sous l'effet d'un réducteur appelé agent corrosif. Sur le plan économique, la corrosion pose un grand problème dans le domaine industriel à l'échelle mondiale.

La corrosion est inévitablement une catastrophe naturelle et il faut lutter contre ce phénomène. Si elle n'a pas de conséquences néfastes directes sur un métal, elle peut toutefois affecter ses propriétés physiques et sa résistance, ainsi que provoquer de nombreux problèmes industriels.

Les bases de Schiff représentent une classe importante de composés organiques caractérisés par la présence d'une double liaison imine (C=N) [1-3]. Ces structures attirent l'attention des chercheurs en raison de leurs diverses propriétés chimiques et biologiques variées. Depuis leurs découvertes, les bases de Schiff font l'objet de nombreuses études en vue de leurs applications potentielles dans divers domaines scientifiques et industriels. En chimie de coordination, elles servent souvent de ligands dans la formation de complexes métalliques [4,5]. En biologie et en médecine, certaines bases de Schiff et leurs complexes présentent des activités pharmacologiques, incluant des propriétés antibactériennes, antifongiques [6], antivirales et anticancéreuses [7-9]. De plus, elles trouvent des applications dans le domaine des matériaux, en particulier dans la fabrication de capteurs, de polymères et de matériaux optiques.

Les avancées technologiques et méthodologiques ont permis d'élargir le champ d'application des bases de Schiff dans le domaine de la corrosion, en raison de leur capacité à former des complexes avec les ions métalliques à la surface des métaux. Ces complexes peuvent agir comme une barrière protectrice, empêchant ainsi les agents corrosifs (comme l'eau, l'oxygène et les ions chlorure) d'atteindre la surface du métal.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interagir physiquement ou chimiquement avec la surface du métal et former une barrière protectrice contre les agents corrosifs. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des

Introduction générale

hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels (-NH, -N=N-, -C=N-, -CHO et R-OH) sont souvent de bons inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de deux nouvelles bases de Schiff, L et L', ainsi qu'aux complexes de cobalt et de nickel. Nous avons étudié le comportement inhibiteur de ces composés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M et sulfurique 0.5 M, en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le calcul théorique de la densité fonctionnelle (TDF) ainsi que la méthode de simulation de la dynamique moléculaire (SDM). Des analyses de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (MFA) ont été réalisées pour confirmer l'action inhibitrice de ces composés. D'autre part, nous avons étudié le pouvoir antioxydant de deux bases de Schiff synthétisées.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un rappel général sur la corrosion, les inhibiteurs de corrosion, ainsi que sur les bases de Schiff et leurs complexes. Une étude bibliographique est présentée sur l'utilisation des bases de Schiff en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans des milieux acides, ainsi que sur leurs applications en tant qu'antioxydants.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes de caractérisation physicochimiques et les techniques électrochimiques utilisées, ainsi que les conditions et dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.

Le troisième chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus pour la synthèse et la caractérisation structurale par FT-IR, UV-vis, RMN et diffraction des rayons X (DRX) de nouveaux ligands base de Schiff et de leurs complexes.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats de l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1 M et sulfurique 0.5 M des composés bases de Schiff synthétisés, ainsi que les résultats de l'étude théorique.

Le cinquième chapitre présente les propriétés antioxydantes, telles que le pouvoir réducteur et le test de blanchissement du β -carotène, des ligands.

Une conclusion générale résumera enfin les résultats les plus importants obtenus.

Introduction générale

Références bibliographies

[1]: D. Seifzadeh, A. Bezaatpour, R.A. Joghani, Chem. Eng. Commun; 24 (2014) 3441-3451.

https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63487-7

[2]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati- Niasari, M. Hamadanian, A. Gandomi, Corros. Sci; 50 (2008) 2172-2181.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.020

[3]: M.J. Bahrami, S.M.A. Hosseini, P. Pilvar, Corros. Sci; 52 (2010) 2793-2803.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.024

[4]: M. Gulotti, A. Pazini, Gazz. Chem. Ital; 102 (1972) 855.

[5]: V.P. Peiffer, T.Tsumaki, J. Prakt. Chem; 84 (1993) 503.

[6]: M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Boukazoula, S. Chafaa, J. Mol. Struct; 1151 (2018) 41e48.

https://doi. org/10.1016/j.molstruc.2017.08.098

[7]: S. Samadhiya, A. Halve, Orient. J. Chem; 17 (2001) 119.

[8]: F. Aydogan, N. Öcal, Z. Turgut, C. Yolacan, Bull. Korean Chem. Soc; 22 (2001) 476.

[9]: P. Pathak, V.S. Jolly, K.P. Sharma, Orient. J. Chem; 16 (2000) 161.

CHAPITRE I Généralités et rappels bibliographiques

I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce chapitre, nous procéderons à des rappels théoriques sur les bases de Schiff, les complexes avec les métaux de transition et la corrosion ainsi que sur les inhibiteurs de corrosion. Nous présenterons également une synthèse bibliographique sur les principales études concernant la synthèse et l'application des bases de Schiff pour lutter contre la corrosion acide, ainsi que sur leur pouvoir antioxydant.

I.1. GENERALITES

I.1.1. Généralités sur les bases de Schiff

I.1.1.a. Définition d'un ligand base de Schiff

Le terme « Ligand » vient du verbe latin « ligare » qui signifie « lier ». Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [1], c'est ainsi que ces composés ont ensuite pris leur nom (base de Schiff). Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, comme le montre le schéma réactionnel suivant:

Schéma I.1. Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont des composés qui possèdent toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote. Celui-ci leur confère un caractère nucléophile très fort qui leur permet d'attaquer facilement les centres actifs à faible densité électronique, tels que les atomes de carbone des groupements carbonyles et les

ions des métaux de transition Cu, Cd, Ni, Co, Zn, etc. Ainsi, notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide, créant une liaison connue sous le nom de liaison de coordination [2, 3].

I.1.1.b. Classification des ligands bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées en fonction du nombre de dents qu'elles possèdent. On trouve ainsi les mono-, bi-, tri-, tétra-, pentamères et polymères (Schéma I.2).

Schéma I.2. Différents types de bases de Schiff.

I.1.2. Généralités sur les complexes de coordination

I.1.2.a. Définition d'un complexe

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions appelés « ligands ». Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique), ainsi que de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Il existe deux types de complexes:

^{*} Un complexe est dit labile si une réaction de substitution du ligand est facile.

* Un complexe est dit inerte si une réaction de substitution de ligand est difficile [4, 5].

La classification des complexes se fait en fonction du nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils contiennent. Il existe des complexes monométalliques (mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes binucléaires, trinucléaires ou polynucléaires (Schéma I.3).

Monométallique	Bimétallique	Trimétallique
	Bu Bu Bu Bu Bu Bu	N-CL N M-Est O A-C N M-X A-C N M-X A-C N M-X A-C N A-C N

Schéma I.3. Les complexes mononucléaires, binucléaires et trinucléaires.

I.1.2.b. Structure des complexes

La formation des complexes est évidemment en rapport étroit avec la dimension et le degré d'oxydation de l'ion métallique central, ainsi qu'avec la dimension et la structure des coordinats (NC). En fonction de la disponibilité des états de l'ion central aux états (s, p, d) vis-à-vis des doublets, on connaît différentes hybridations possibles, d'où diverses structures les plus répandues (Schéma I.4):

- -NC = 2: linéaire.
- -NC = 3: trigonale plane.
- -NC = 4: tétraédrique (sp³) ou plan carrée (sp²d).
- -NC = 5: bipyramidale à base triangulaire ou pyramidale à base carrée.
- -NC = 6: octaédrique (sp³d²) ou prisme trigonale.
- -NC = 7: bipyramidale à base pentagonale.

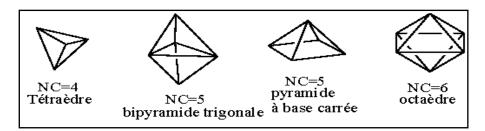


Schéma I.4. Différents structure des complexes

I.1.2.c. Métaux de transition

Les éléments de transition du bloc « d » du tableau périodique (partiellement remplis (insaturés)) tiennent ce nom de leur situation placée entre les éléments du bloc « s » et du bloc « p ». L'une des caractéristiques les plus frappantes 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. Contrairement aux éléments des blocs s et p, les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination, car ils possèdent de petits ions très chargés avec des orbitales vides dont les énergies permettent de recevoir des doublets électroniques apportés par d'autres groupes, appelés ligands ou coordinats. [6-8].

Les métaux de transition les plus utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes de base de Schiff sont le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le zinc (Zn) et le nickel (Ni)....ect

* Cobalt

Le cobalt (de l'allemand kobold, génie malfaisant des mines) est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 ainsi que de masse atomique 59. Il présente une structure cristalline hexagonale compacte à la température ambiante. C'est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile. Il est ferromagnétique jusqu'à 1150 °C. On en connaît dix isotopes radioactifs, dont le 60Co, utilisé en radiothérapie. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du fer, et le potentiel normal du couple Co²⁺/Co est de -0.287 V/ENH. Il présente une très forte aptitude à former des complexes. Ces derniers sont particulièrement abondants et généralement très stables. Sous forme métallique, le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliages sont nombreux. Les sels de cobalt hydratés (CoCl₂.6H₂O) de couleur violette sont solubles dans les alcools.

* Nickel

Le nickel est un métal chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28, et de masse atomique 58,69. Il se présente sous la forme d'un métal blanc ou argenté, et est ductile. Il possède une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, et il est ferromagnétique. De très nombreux alliages contiennent du nickel, à commencer par certains aciers. Quant aux alliages de nickel proprement dits, on en distingue trois catégories: les alliages fer-nickel (écrans cathodiques, physique des lasers, cryogénie, etc.), les alliages cuivre-nickel (résistance à la corrosion en milieu marin) et les superalliages (turboréacteurs, chaudières, moteurs d'avion). Les résistances chauffantes des grille-pain contiennent aussi du nickel.

I.1.3. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion

I.1.3.1. Généralités sur la corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-àvis de l'environnement au contact duquel ils sont placés lors de leur utilisation. Elle affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. La corrosion métallique 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 d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [9]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, car elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés en le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est même un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Citons, à titre d'exemple, l'anodisation de l'aluminium, qui consiste en une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui le protège de la corrosion atmosphérique. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne.

I.1.3.1.1. Types de corrosion

a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique qui se produit entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituants du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation de piles ou de micropiles, c'est-à-dire d'anodes et de cathodes, et ceci sur la même partie de la structure métallique [10,11].

c. Corrosion biochimique

Les micro-organismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou de plusieurs façons [12]:

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

I.1.3.1.2. Différentes formes de corrosion

En tenant compte de la forme et de la localisation de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

a. Corrosion généralisée ou uniforme

C'est la corrosion la plus courante et la plus banale. Elle se manifeste à la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus ou moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [13]. La littérature scientifique montre bien que la plupart des métaux sont susceptibles, à divers degrés, de corrosion généralisée. Ainsi, un matériau affichant une vitesse de corrosion inférieure à 0,1 mm par an sera jugé posséder une excellente résistance à cette forme de corrosion.

b. Corrosion localisée

Elle représente 95 % des formes d'attaque. C'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'application [14, 15].

La corrosion localisée englobe plusieurs classes en fonction du type d'inhomogénéité du système (métal/milieu agressif). On peut subdiviser la corrosion localisée en huit types:

* Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Comme son nom l'indique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. L'un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé. Par exemple dans les systèmes Cu-Zn et Fe-Zn le zinc se dégrade rapidement.

* Corrosion caverneuse

Elle est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

* Corrosion par piqûres

C'est la forme de corrosion la plus destructive. Elle est produite en présence de certains anions (notamment les ions chlorure) sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.

* Corrosion sélective

Elle est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse.

* Corrosion intergranulaire

Il s'agit d'une attaque préférentielle des joints de grains du métal. Il y a souvent une précipitation au niveau du joint de grains.

* Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

* Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration du métal qui résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

* Corrosion fatigue

Elle est observée lorsque l'effet est alterné, l'attaque étant par conséquent généralement transgranulaire.

I.1.3.1.3. Lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion regroupe l'ensemble des mesures permettant de protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate consiste à choisir des métaux ou des alliages résistants aux milieux agressifs [16]. Il est donc important de prévoir une protection contre la corrosion pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent, que l'on peut classer comme suit:

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par une disposition judicieuse des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique [17].

I.1.3.1.4. Aciers

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, et en faible proportion de carbone principalement issu du charbon, Ce carbone résulte d'une transformation de matières premières naturelles, extraites du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence, dans sa composition, d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre), considérés comme des impuretés. Il existe trois grandes familles d'aciers:

- Les aciers non-alliés pour un usage général : la première famille des aciers regroupe les aciers utilisés dans le bâtiment et les travaux publics, ainsi que les aciers non alliés spéciaux utilisés dans les outils, les moules ou les pièces mécaniques soudables, malléables ou forgeables.
- Les aciers faiblement alliés, de haute résistance: Ils se caractérisent par leur haute résistance et le fait qu'aucun élément additionnel ne dépasse 5 % en masse.
- Les aciers fortement alliés à très haute résistance mécanique: la troisième famille des aciers fortement alliés se compose d'aciers dont au moins un élément dépasse 5 % en masse. Ces aciers sont réservés à des utilisations très spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières, comme une très haute résistance mécanique, une très grande résistance à l'usure et à la corrosion, une très faible dilatation et un fluage très faible. C'est dans cette famille que l'on retrouve, par exemple, les aciers inoxydables.

I.1.3.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

I.1.3.2.1. Définition d'un inhibiteur

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité. celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [18].

Selon la « National Association of Corrosion Engineers (NACE) », un inhibiteur de corrosion est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [19].

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- * Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- * l'industrie pétrolière: forage, extraction, raffinage, stockage et transport; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- * La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- * L'industrie des peintures sur métaux pour laquelle les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.1.3.2.2. Classes d'inhibiteurs

I.1.3.2.2.a. Selon la nature de l'inhibiteur

* Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un potentiel de développement en tant qu'inhibiteurs de corrosion très prometteur: on leur préfère actuellement les inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par

exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice. 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.

* Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont le plus souvent utilisées 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 que les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement le calcium Ca²⁺ et le zinc Zn²⁺, ainsi que ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions, comme l'hydroxyle OH⁻. 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 [20,21].

I.1.3.2.2.b. Selon les réactions électrochimiques partielles

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés) [22].

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) ou 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) [23].

* Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (Figure.I.1). Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé 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 provoquant des piqûres profondes. L'attaque se limite alors à des trous, très localisés tout en conservant le reste de la surface indemne.

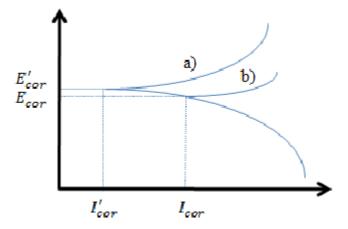


Figure.I.1. Mode d'action des inhibiteurs anodique ou passivant

* Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Figure.I.2). Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

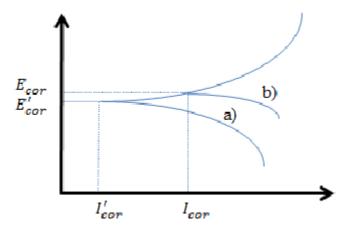


Figure.I.2. Mode d'action des Inhibiteurs cathodiques

* Inhibiteurs mixtes

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion appartient à la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion (Figure.I.3) [24].

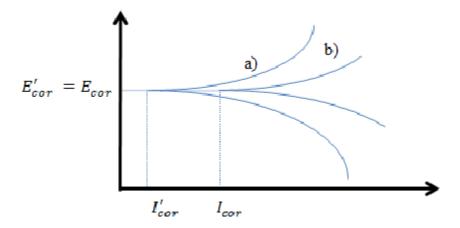


Figure.I.3. Mode d'action des inhibiteurs mixtes.

I.1.3.2.2.c. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs: les inhibiteurs d'adsorption ou « d'interface » et les inhibiteurs dits « d'interphase ». Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal, alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

I.1.3.2.3. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [25].

* Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Vander Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [26]. Lorsque le potentiel de corrosion du métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se situe dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

* Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que la physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Elle implique un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables. [27]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique à chaque métal. Il s'agit d'un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur; en effet, plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [28, 29].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant: O < N < S < Se < P

I.1.3.2.4. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une fonction qui décrit la quantité d'inhibiteur adsorbé en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption, dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, l'isotherme de Langmuir, de Temkin et de Frumkin.

* Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose l'existence, à la surface, d'un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme les interactions entre particules adsorbées sont négligées, l'énergie d'adsorption est constante [30]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1- θ), sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$v_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{ihn}$$
 (I.1)

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$v_{des} = K_{des}\theta$$
 (I.2)

À l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des}\theta$$
 (I.3)

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\text{Kads}}{\text{Kdes}} C_{\text{inh}} = b C_{\text{inh}}$$
 (I.4)

La fraction de sites occupés, notée θ et aussi appelée taux de recouvrement de la surface, est donnée par la formule:

$$\theta = \frac{b \, Cinh}{1 - b \, Cinh} \tag{I.5}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b \, Cinh \tag{I.6}$$

Où

$$\frac{\text{Cinh}}{\theta} = \frac{1}{\text{Kads}} + Cinh \tag{I.7}$$

* Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées à la surface [31]. L'équation de l'isotherme de Temkin est la suivante:

b Cinh =
$$\frac{\exp(a \theta)}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]}$$
 (I.8)

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

Cette dernière équation peut être exprimée sous la forme linéaire:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C i n h \tag{I.9}$$

* 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:

$$\theta = \ln\left[\frac{\theta}{\cosh(\theta - 1)}\right] = \ln K + 2a\theta$$
 (I.10)

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} désigne la concentration de l'inhibiteur et a le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \to 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

I.1.4. Généralités sur l'activité antioxydante

Le développement des nouvelles méthodologies de synthèse et la recherche de nouvelles molécules possédant une activité thérapeutique potentielle constituent une préoccupation majeure et permanente pour de nombreux chercheurs [32]. D'ailleurs, plusieurs activités biologiques sont largement exploitées dans le domaine de la biologie, précisément dans l'évaluation thérapeutique des nouvelles molécules naturelles ou synthétiques. Parmi ces activités biologiques, nous nous intéressons à l'activité antioxydante.

I.1.4.1. Définition du Stress oxydatif

Le stress oxydant, tout comme l'inflammation, est reconnu comme étant un facteur important dans l'apparition et les complications de nombreuses pathologies chroniques. Dans un souci de prévention, il convient donc de disposer d'outils performants permettant d'évaluer correctement le statut de stress oxydant, afin d'apporter les corrections nécessaires pour optimiser les défenses antioxydantes et diminuer les dommages oxydatifs induits par les espèces oxygénées activées (EOA) au niveau de l'ADN, des protéines et des lipides.

Ce dés équilibre pourrait avoir diverses origines, telles qu'une surproduction endogène d'agents pro-oxydants d'origine inflammatoire, un déficit nutritionnel en antioxydants ou une exposition environnementale à des facteurs pro-oxydants (tabac, médicament, rayons gamma, rayons UV, herbicides, métaux toxiques) (Schéma .I.5). Ces derniers sont des espèces fortement toxiques dont l'excès est très nocif pour les macromolécules de nos cellules. Ils entraînent de nombreuses anomalies [33].



Schéma I.5. Causes du stress oxydatif.

I.1.4.2. Radicaux libres

Les radicaux libres sont des molécules ou atomes qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe. Cet état leur confère une instabilité énergétique et cinétique [34]. Ils apparaissent soit au cours de la rupture symétrique d'une liaison covalente (fission homolytique) pendant laquelle chaque atome conserve son électron, soit au cours d'une réaction redox avec perte ou gain d'électrons à partir d'un composé non radical (Schéma I.6). Ils ont une existence très brève de l'ordre de 10⁻⁹ à 10⁻¹² sec avant d'entrer en collision avec une autre molécule et de capturer ou donner un électron pour devenir stable [35, 36]. En jouant le rôle d'accepteur ou de donneur d'électrons, les radicaux libres ont donc la propriété d'être extrêmement réactifs vis-à-vis des autres molécules, possédant un temps de demi-vie extrêmement court. Réparties en espèces réactives de l'oxygène (ERO) et en espèces réactives de l'azote (ERN) [37].

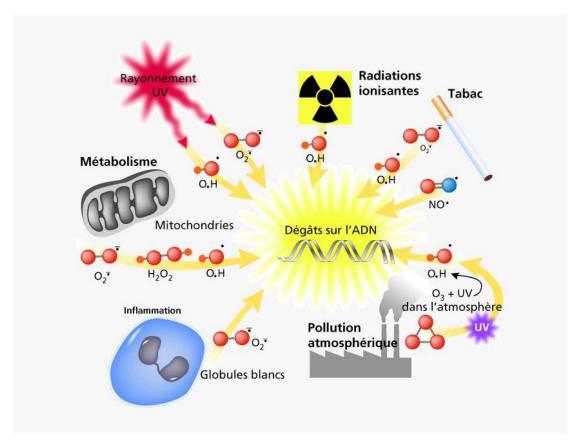


Schéma I.6. Principaux facteurs induisant la formation de radicaux libres [38].

Les radicaux libres ont plusieurs origines:

- * Sources exogènes: Les rayonnements χ ou γ , les polluants de l'air (fumée de cigarette et les contaminants industriels) ainsi qu'une large variété de xénobiotiques (toxines, pesticides, herbicides) et de médicaments (antibiotiques et anticancéreux) peuvent contribuer à une production importante d'ERO [39].
- * Sources endogènes: dans l'organisme les radicaux libres sont produits au cours de nombreuses réactions engagées dans les mécanismes physiologiques, (respiration mitochondriale), dans les mécanismes pathologiques (inflammation, infection) et dans les allergies [40].
- * Ions métalliques: il a été démontré que les sels de fer (II) et de cuivre (I) catalysent la transformation de H₂O₂ en OH[•]. Cela n'a donc rien d'étonnant; la plupart du fer dans le corps est séquestré dans l'hémoglobine ou d'autres protéines de transport, et le cuivre est étroitement lié aux acides aminés ou aux petits peptides. [41].

I.1.4.3. Antioxydants

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres [42]. Les antioxydants sont définis par HALLIWELL comme « toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat » [43].

I.1.4.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante est considérée comme la capacité à piéger les radicaux libres, par rapport à un atome d'hydrogène ou à un électron, et à stabiliser les espèces formées. Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer l'activité antioxydante dans le système biologique in vitro mais cela reste très compliqué in vivo [44]. Elles peuvent être classées en deux groupes selon deux mécanismes: soit par le transfert d'atome d'hydrogène, soit par le transfert d'un simple électron. Parmi ces techniques, nous pouvons citer:

- La méthode d'CARO (Capacité d'absorbance du radical de l'oxygène).
- La méthode CAET (Capacité antioxydante équivalente de Trolox).
- La méthode CRFA (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants).
- La méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl).
- La méthode PPRT (Paramètre du piégeage du radical total).

I.1.4.5. Mécanismes d'antioxydation

Les antioxydants peuvent être répartis en deux catégories: les antioxydants « préventifs » et les antioxydants « chainbreaking ».

- * Antioxydants secondaires ou préventifs: qui assurent l'inhibition de la production des radicaux libres.
- * Antioxydants primaires, radicaux ou vrais « chainbreaking »: qui permettent l'interruption de la chaîne autocatalytique. Ces antioxydants peuvent agir selon deux mécanismes:
- Les donneurs d'hydrogène: C'est le cas le plus fréquent: **AH** + **R'** → **A'** + **RH**La molécule AH est antioxydante si le radical formé A'est plus stable. La stabilité du radical A' peut s'expliquer par sa conversion en composés non radicalaires:

$$A^* + A^{\bullet} \rightarrow A - A$$
 ou $A^{\bullet} + R^* \rightarrow A - R$

Ces antioxydants sont principalement des composés phénoliques mono ou polyhydroxylés (tocophérols, tocotriènols, BHT, BHA, flavonoïdes, etc.) [45].

- Les antioxydants « sacrifiés » concernent des molécules qui sont elles-mêmes radicalaires. Elles réagissent avec les radicaux peroxyles ou alcoxyles pour donner des produits non radicalaires, interrompant ainsi la propagation de la peroxydation. Deux radicaux sont connus pour se combiner avec les radicaux peroxyles: le monoxyde d'azote (NO) et l'anion superoxyde $(O_2^{\bullet-})$ [46, 47].

I.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.2.1. Rappels bibliographiques sur la synthèse et l'étude électrochimique des ligands et complexes bases de Schiff utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont accordé une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition en raison de leur vaste application dans différents domaines. Un grand nombre d'articles décrivent les travaux réalisés dans le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide. Parmi les travaux de recherche, on peut citer:

Une nouvelle base de Schiff nommée (E) -3 - (((2-amino-4-méthylphényl) imino) méthyl) naphtalène-2-ol (L) a été synthétisée par S. Mouzali et coll. [48] (Schéma I.7), caractérisée et testée en tant qu'inhibiteur de corrosion pour L'acier au carbone X48 dans deux milieux agressifs, HCl (1 M) et H₂SO₄ (0.5 M), La performance d'inhibition a été évaluée en utilisant la méthode de perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats expérimentaux suggèrent que ce composé est un inhibiteur de corrosion efficace dans les deux milieux acides, et que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone X48 suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques ont été obtenus à partir des courbes de Tafel à différentes températures (25-55 °C). Cela confirme que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal est intermédiaire entre physisorption et chimisorption dans les deux milieux. La corrélation entre les résultats théoriques obtenus par la DFT et les résultats expérimentaux a été discutée.

$$H_3C$$
 NH_2
 $+$
 H_3C
 NH_2
 $+$
 H_3C
 NH_2
 $+$
 NH_3
 $+$
 NH_3

Schéma .I.7. Structure du produit synthétisé par S. Mouzali et coll [48].

Une nouvelle classe de composés bases de Schiff, à savoir le 4,4'-bis (2,4dihydroxy benzaldéhyde) diphényl éthane diimine (L1) et le 4,4'-bis (4diéthylaminosalicylaldéhyde) diphényléthanediimine (L2) ont été synthétisés et caractérisés par A. Ghames et coll. [49]. L'action d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff sur l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs a été étudiée par la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité de l'inhibition a été comparée à celle de leur amine correspondante.Les résultats obtenus ont montré que L1 et L2 présentent une bonne efficacité inhibitrice qui croit avec l'accroissement de la concentration, atteignant une valeur maximale de 95.33% pour L1 et 94.18% pour L2 à 5x10⁻⁴ M et diminuant avec l'augmentation de la température. Les droites de Tafel montrent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique. L'adsorption de L1 et L2 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les analyses par MEB ont révélé que l'inhibition se produit en raison de l'adsorption des molécules à l'interface métal/solution. Les paramètres quantiques ont été calculés en utilisant la méthode DFT.

La synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff : 4,4'-bis [4-diéthyl aminosalicylaldéhyde) diphényl méthane] diimine (H2L) obtenu par condensation de 4,4' diaminodiphényl méthane avec 4-diéthylamino salicylaldéhyde (Schéma I.8) et de ses complexes de Cu (II), Co (II) et de Cd (II) a été décrite par **S. Benabid et coll** [50]. Les complexes métalliques ont été caractérisés par analyse élémentaire, UV-Visible, infrarouge, RPE, voltamétrie cyclique et par analyse thermique (DTA-TG). La coordination des ions métalliques avec le ligand se produit à travers le système N₂O₂. De plus l'analyse thermique indique que le ligand est plus stable que ses complexes métalliques.

Schéma I.8. Structure du ligand proposé par S. Benabid et coll [50].

Amin Lahhit et coll. [51] se sont concentrés sur l'étude des propriétés inhibitrices de corrosion de deux bases de Schiff phénoliques à savoir 4,4'-((1E,1'E)-(éthane-1,2-diylbis(azaneylylidène))bis(méthaneylylidène))diphenol (PSB7) et (1E,1'E)-N,N'-(éthane-1,2-diyl)bis(1-(4-nitrophényl)méthanimine) (PSB8), sur l'acier doux (MS). Les résultats de la perte de poids et les techniques électrochimiques indiquent que l'efficacité de l'inhibition s'améliore avec la diminution de la température et l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Elle atteint 94 % pour le PSB7 et 93 % pour le PSB8 à 303 K et 10⁻³ M. L'ordre d'efficacité d'inhibition est PSB7 > PSB8. Par conséquent, le PSB7 et le PSB8 fonctionnent comme des inhibiteurs sous une forme mixte. L'adhérence des deux inhibiteurs à la surface suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. De plus, des expériences de MEB et EDS fournissent des preuves de l'adsorption sur la surface. Les résultats de la théorie DFT et MDS correspondent de manière cohérente aux données expérimentales

Une nouvelle base de Schiff dérivée de l'aldéhyde o-hydroxy aromatique, à savoir le 1-[(3-hydroxyphénylamino) méthylène]-naphtalène-2-one (L), a été synthétisée par L. Bouzidi et coll. [52] et caractérisée par la technique de cristallographie aux rayons X. Elle a ensuite été évaluée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux XC48 dans une solution d'acide chlorhydrique 1M. L'étude a été réalisée en utilisant la perte de poids, la polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chimie quantique. A température constante, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la teneur en inhibiteur. Cependant, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier. Le calcul et l'estimation des paramètres thermodynamiques aident à déterminer le mécanisme d'inhibition de la base de Schiff. Il a été constaté que la base de Schiff agissait comme un inhibiteur de type mixte avec une inhibition cathodique

prédominante et qu'elle s'adsorbe selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'aspect morphologique de la surface a été étudié à l'aide d'un microscope optique. L'étude des calculs chimiques quantiques corrobore les résultats expérimentaux

H. Jafari et coll. [53] ont synthétisé deux nouvelles bases de Schiff à partir de la 2,2-diméthylpropane-1,3-diamine et du n-hydroxy-n-méthoxybenzaldéhyde. Les bases de Schiff synthétisées ont été caractérisées par RMN ¹H , ¹³C. La propriété anticorrosive des composés a été étudiée en utilisant des techniques de perte de poids, de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) contre une solution de HCl 1 M. Pour appuyer ce travail, des études DFT ont également été réalisées sur les bases de Schiff. La morphologie de la surface a été examinée par AFM et MEB pour déterminer le mécanisme d'inhibition. Il a été constaté que les dérivés des bases de Schiff inhibaient efficacement la corrosion de l'acier. De plus, l'augmentation de la concentration de bases de Schiff a diminué la valeur de la capacité de la double couche (Cdl) car moins d'espèces chargées étaient attirées vers la surface du métal. Les mesures de polarisation ont clairement montré que les inhibiteurs supprimaient à la fois les réactions anodiques et cathodiques. En conclusion, cette étude démontre que ces composés inhibent la corrosion par chimisorption de composés organiques.

Dans ce travail, trois dérivés de base de Schiff 1-((1H-1,2,4-triazol-3ylimino)méthyl)naphtalène-2-ol (TMN), N-(furan-2-ylméthylène)-1H-1,2,4-triazol-3amine (FTA) et la N-(thiophén-2-ylméthylène)-1H-1,2,4-triazol-3-amine (TTA) (Schéma I.9) ont été synthétisés sous irradiation ultrasonique, puis étudiés comme inhibiteurs de corrosion. Les caractéristiques inhibitrices de ces inhibiteurs sur la corrosion de l'acier C dans 1,0 M HCl ont été étudiées en utilisant trois techniques différentes. Les techniques appliquées étaient la modulation de fréquence électrochimique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation potentiodynamiques. Les données obtenues grâce aux méthodes expérimentales ont montré que la concentration optimale pour TMN, FTA et TTA est de 10-3 mol/L, et que leur efficacité d'inhibition atteint 91,68 %, 88,44 % et 87,29 % pour le TMN, le TTA et l'ALE, respectivement. Des expériences ont également indiqué que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte, et que leur affecte l'efficacité de l'inhibition de manière concentration directement proportionnelle. Les paramètres quantiques obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré un bon accord entre les résultats expérimentaux et informatiques [54].

Schéma I.9. Bases de Schiff synthétisé par M. M. Abdelsalam [54]

A. Madani et coll. [55] ont réalisé la synthèse des nouveaux composés base de Schiff tels que (E,E)-N,N'-biphényl-4–4 diylbis[1-(thiophén-3-yl)méthanimine] (BT) et 3-[(Z)-N(La 4 - aminobiphényl -4 yl) éthanimidoyl]-2-hydroy-6-méthyl-4H-pyran-4-one (BD) (Schéma I.10). Les structures moléculaires des composés ont été identifiées. L'efficacité inhibitrice des molécules synthétisées vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC48 en solution HCl 1M a été déterminée en utilisant les méthodes gravimétriques, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont des inhibiteurs mixtes efficaces et que leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur. L'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamiques ont été calculés. La morphologie des surfaces de l'acier au carbone a été examinée par microscope à balayage (MEB). Les paramètres de la chimie quantique ont été calculés pour les molécules étudiées en utilisant la DFT. Enfin, les interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe(100) ont été déterminées par des simulations de la dynamique moléculaire [55]

Schéma I.10. Synthèse des composés bases de Schiff, le BD et le BT

Debab et coll. [56] ont étudié l'efficacité d'inhibition de ces composés, qui variait en fonction de la concentration et du temps d'immersion. Une étude de polarisation potentiodynamique a révélé que les composés testés sont des inhibiteurs de type mixte. L'efficacité inhibitrice augmentait avec la concentration en inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.

HO
$$X: O \rightarrow L1$$

$$X: CH_2 \rightarrow L2$$
OH

Schéma I.11. Composés synthétisés par Debab et col [56]

S. Shahabi et coll. [57] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux bases de Schiff (Z)-2-hydroxy-N'-(2-hydroxy-1,2-diphenylethylidene) benzohydrazide (B1) et (Z)-2-hydroxy-N'-(2-oxo-1,2-diphenylethylidene) benzohydrazide (B2) (Schéma I.12) contre la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1 M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'étude quantique a permis de mettre en évidence l'efficacité des produits testés. Les résultats expérimentaux ont montré que les produits testés sont d'excellents inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice a atteint 94 % et 96,5 % pour B1 et B2, respectivement.

Schéma I.12. Structures de composés B1 et B2

M. Rbaa et coll. [58] ont étudié le pouvoir inhibiteur de corrosion sur l'acier doux dans le milieu HCl de deux nouveaux composés hétérocycliques, principalement basés sur le fragment 8-hydroxyquinoléine, à savoir le (8-hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-chlorobenzoate Q1 et (8-hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-nitrobenzoate Q2 (Schéma I.13). Les résultats ont clairement montré que le taux d'inhibition (η %) augmente avec l'augmentation de la concentration de Q1 et Q2. Ces composés

atteignent une valeur maximale de 96 % (Q1) et 92 % (Q2) à une concentration optimale (10^{-3} M).

OH

$$R:Cl \rightarrow Ql$$
 $NO_2 \rightarrow Q2$

Schéma I.13. Structures de composés Q1 et Q2

L'effet inhibiteur d'une nouvelle base de Schiff, à savoir le 4,4'-thio bis{N-[(E)-phénol-3-ylméthylidène] aniline}(SB) (Schéma I.14), sur la corrosion des aciers dans une solution de HCl 1M a été étudié sous deux écoulements hydrodynamiques et dans un environnement stagnant à différentes températures et concentrations. Pour évaluer l'effet d'inhibition, différentes techniques de caractérisation ont été étudiées par **R. A. Rikkouh et coll. [59]**, notamment la mesure de la perte de poids, de la polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Il s'est avéré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue lorsque la température augmente. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier obéit aux isothermes de Langmuir. Les surfaces de l'acier ont été examinées par microscopie à force atomique (AFM).

Schéma I.14. Molécule étudiée par R. A. Rikkouh et coll [59]

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.15) 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 plus élevée de TMCAMB et TMCATP pourrait être due à la présence d'électrons π du groupe C=C conjugué au groupe C=N. Les composés étudiés sont des inhibiteurs mixtes et leur adsorption 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 [60].

Schéma I.15. Structures des bases de Schiff HMAMB, HNCAMB, TMCAMB et TMCATP

L'efficacité de trois dérivés de la benzidine, le bis (4 (diméthylamino) benzylidène) biphényl-4,4'-diamine (DBB), le bis (4-méthoxybenzylidène) biphényl-4,4'-diamine (MBB) et le bis (4-chlorobenzylidène) biphényl-4,4'-diamine (CBB) (Schéma I.16), sur la prévention de la corrosion a été étudiée par **M. A. Bedair et coll. [61]**, en utilisant la perte de masse, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et

la simulation dynamique moléculaire (MDS). Ils ont constaté que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et que les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff agissent comme des inhibiteurs mixtes. L'adsorption des composés étudiés sur la surface de l'acier doux obéit au modèle d'adsorption de Langmuir. Les résultats des études par MDS, AFM et EDX confirment la formation d'une couche protectrice sur la surface. L'énergie d'activation de la corrosion et d'autres paramètres thermodynamiques ont été déterminés et la corrélation entre les calculs théoriques et l'inhibition de l'efficacité du composé étudié est discutée selon la méthode DFT et MDS.

Schéma I.16. Structure des molécules DBB, MBB et CBB.

F. Karipcinet coll. [62] ont synthétisé deux nouveaux ligands, le 4,4'-bis[2-(aminométhyl) pyridylisonitrosoacétyl]diphénylméthane (H₂L1) et le 4,4'-bis(2-hydroxy-5-méthylphènylaminoisonitrilrosoacétyl)diphénylméthane (H₄L2) ainsi que leurs complexes de Co (II), Cu (II) et Ni (II). Leur caractérisation par les méthodes spectroscopiques IR, RMN ¹H et par l'analyse élémentaire a 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'action inhibitrice des complexes synthétisés, à savoir Co(II) Nbutylméthyldithiocarbamate, Co[BuMedtc]₂ et Co(II) N-éthylbenzyldithiocarbamate, Co[EtBenzdtc]₂ (Schéma I.17, I.18), vis-à-vis du comportement à la corrosion de l'acier doux en solution acide a été étudiée par N. Khaleda Razali et coll. [63]. Les structures des complexes proposées ont été caractérisées. Les données de l'analyse ont montré que les ligands se sont coordonnés avec succès à l'ion Co (II) de manière bidentée. L'étude d'inhibition de la corrosion a montré que Co[BuMedtc]2 était un meilleur inhibiteur de corrosion que Co[EtBenzdtc]2, probablement en raison de la présence d'un substituant alkyle moins volumineux (-CH3) dans Co[BuMedtc]2, ce qui montre de grandes performances d'inhibition de la corrosion. Par ailleurs, plus la longueur de la chaîne alkyle dans Co[BuMedtc]₂ est courte, plus la solubilité du complexe dans un milieu acide est élevée. Les complexes ont montré une meilleure efficacité dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) plutôt que dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄). La corrosion s'est produite plus activement dans le HCl que dans le H₂SO₄ en raison des ions chlorure qui ont montré un effet plus destructeur que les ions sulfate sur les échantillons d'acier à faible teneur en carbone cémenté. De plus, lorsque la concentration d'inhibiteur augmente, la vitesse de corrosion diminue.

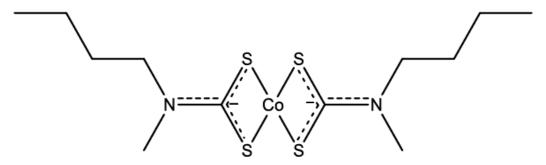


Schéma I.17. Structure proposé pour Co(II) *N*-butylmethyldithiocarbamate, Co[BuMedtc]₂.

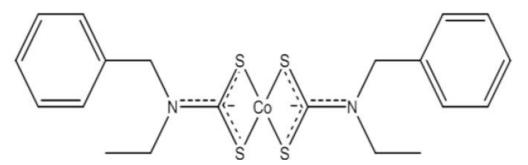


Schéma I.18. Structure proposé pour Co (II) *N*-ethylbenzyldithiocarbamate, Co[EtBenzdtc]₂.

Une nouvelle base de Schiff bidentate (LH), à savoir [(E)-2-(((2-aminoéthyl)imino)méthyl)-6-éthoxyphénol], a été synthétisée par **K.K.Chaker et coll.** [64]. Le ligand a été identifié par FT-IR, RMN 1H, absorption atomique, conductivité molaire, masse et susceptibilité magnétique. Les complexes de Sm(III) et Ni(II) qui ont montré des géométries planes octaédriques et carrées respectivement. Le rapport stoechiométrique métal/ligand est de 1/1 dans les deux complexes. Il a été déterminé que le comportement bidenté du ligand est accompli via l'oxygène phénolique et les atomes d'azote de l'azométhine. Le nouveau ligand a montré une activité anticorrosion de quantité raisonnable.

Une nouvelle base de Schiff, la 1,13-bis-[(4-diméthylamino)benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxatridecane-diimine] (DABT), a été synthétisée par F. Djedi et coll. [65] et caractérisée sur la base des résultats de la spectroscopie FT-IR, de la spectrométrie de masse (MS), de la RMN ¹H, ¹³C. L'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone XC45 dans un milieu de HCl 1 M, a été évalué en utilisant des mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats suggèrent que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue avec l'élévation de la température. Les expériences de polarisation montrent que le DABT présente les caractéristiques d'un inhibiteur de type mixte et suivent le modèle isotherme de Langmuir. La mesure de l'angle de contact a révélé que l'inhibiteur présent sur la surface de l'acier au carbone est hydrophobe. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de KI par adsorption compétitive, formant ainsi une couche de protection sur la surface du métal. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) combinée à la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour interpréter l'étude morphologique de la surface de l'acier au carbone. Une bonne corrélation a été trouvée entre les résultats théoriques DFT, MDS et les résultats expérimentaux.

Deux ligands bases de Schiff ont été synthétisés par **G. Arjun et coll. [66]** telles que (E)-3-(3-hydroxybenzylidèneamino)-2-(3-hydroxyphényl)-2,3-dihydro quinazolin-4(1H)-one (SB-1) et (E)-3-(5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-bromo-2-hydroxy phényl) -2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (SB-2). Ces composés ont été étudiés pour leurs interactions avec la surface et leur performance en tant qu'inhibiteurs de corrosion sur l'acier doux (MS) dans un milieu de HCl 2 M, à

l'aide de techniques de perte de poids, de polarisation électrochimique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les mesures de polarisation de Tafel ont montré que les composés synthétisés agissaient comme des inhibiteurs de type mixte (cathodique/anodique) et suivent le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir, avec des efficacités de protection maximales de 86,44 % et 87,36 % pour SB-1 et SB-2 respectivement, observées à des concentrations optimales. Les valeurs de l'énergie d'activation (Ea) en l'absence d'inhibiteur sont de 51,45 kJ mol⁻¹, tandis que des valeurs plus élevées de 89,98 kJ mol⁻¹ et 70,09 kJ mol⁻¹ ont été observées en présence de SB-1 et SB-2 respectivement. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption ont été corrélés au processus d'inhibition de la corrosion. L'analyse chimique quantique a permis de déterminer la nature de l'interaction chimique établie entre les molécules d'inhibiteur et les atomes de métal. Le changement de morphologie de la surface de l'acier doux et les interactions chimiques des molécules inhibitrices sur la surface de l'échantillon ont été évalués par FT-IR, microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX, spectroscopie à force atomique et techniques de mesure de l'angle de contact. Les résultats de la microscopie à force atomique ont révélé que la rugosité moyenne de la surface de l'acier doux a été réduite de 443 nm à 11,0 nm et 26,9 nm en présence de SB-1 et SB-2 respectivement.

Synthèse, caractérisation et évaluation des performances anticorrosion des complexes de cobalt (II), zinc (II) et manganèse (II) dérivés de la semicarbazone de 2-furaldéhyde (FSC) (Schéma I.19) sur l'acier au carbone XC38, dans une solution de HCl à 1 M, ont été réalisées par C. Boulechfar et coll. [67]. Des investigations expérimentales ont été menées, accompagnées d'approches de simulation chimique quantique. Les méthodes théoriques appliquées comprenaient des calculs DFT et des simulations Monte Carlo (MC). L'effet inhibiteur a également été examiné par le biais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de la polarisation potentiodynamique (PDP). Les résultats des tests électrochimiques indiquent que ces composés chimiques agissent comme des inhibiteurs très efficaces, avec un FSC-Mn montrant une inhibition remarquable de 91,48 % à une concentration de 500 ppm. Il a été observé que l'effet inhibiteur des quatre composés augmente avec la concentration des inhibiteurs, ce qui témoigne de leur adsorption significative sur la surface de l'acier. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé que le FSC et ses complexes s'adsorbent sur la surface de l'acier, formant une barrière entre

les inhibiteurs et l'orbitale d vide du fer. Les études quantiques corroborent les résultats expérimentaux. Ces inhibiteurs se sont également révélés efficaces en tant qu'inhibiteurs de type cathodique et anodique, facilitant le déplacement des molécules d'eau sur l'acier doux et engendrant des revêtements hétérogènes sur la surface de l'acier XC38 pour le protéger contre la corrosion.

Schéma I.19. Structure moléculaire du ligand et de ses complexes.

Des complexes de Ni(II) et de Cu(II) avec l'acide 2-amino-benzoïque (1-phényl-propylidène)-hydrazide (Habh) et l'acide 2-hydroxy-benzoïque (1-phényl-propylidène)-hydrazide (Hhbh) [68] (Schéma I.20) ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques UV-Vis, IR et RMN. Les structures moléculaires des ligands et de leurs complexes [Ni(abh)₂(DMSO)₂], [Ni(hbh)₂(DMSO)₂] et [Cu(abh)₂] ont également été déterminées par la technique de diffraction des rayons X sur monocristal. La structure du complexe [Cu(hbh)₂] a été modélisée de manière satisfaisante par des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude de l'inhibition de la corrosion des composés synthétisés a également été réalisée sur de l'acier doux dans un milieu de H₂SO₄ à 0,5 M. L'activité a été constatée dans l'ordre suivant: complexes de Ni(II) > ligands > complexes de Cu(II). L'étude DFT sur les ligands soutient également l'observation expérimentale selon laquelle Habh est un meilleur inhibiteur de corrosion que Hhbh.

$$X = NH_2 \text{ or } OH$$

$$Ni(Ac)_2 \cdot 2H_2O$$

$$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$$

$$Ni$$

Schéma I.20. Formation des complexes métalliques.

1.3.2. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme antioxydants

Les bases de Schiff, nommées d'après Hugo Schiff, sont des composés de type aldéhyde ou cétone dans lesquels le groupe carbonyle est remplacé par un groupe imine ou azométhine. Ils sont largement utilisés à des fins industrielles et ont également une large gamme d'applications en tant qu'antioxydants [69].

Une nouvelle base de Schiff 2, 2'((1E,1'E)-((4-méthyl-1,3-phénylène) bis (benzylidène)) bis (méthyléthylidène)) bis (4-méthoxyphénol) (L) (Schéma I.21) [70], était caractérisée par les techniques IR, UV-Vis, RMN 1H et 13C et par la méthode de diffraction des rayons X (DRX). Tous les résultats expérimentaux ont été confirmés et expliqués théoriquement en exploitant les calculs DFT (Density Functional Theory). Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltamétrie cyclique et les résultats ont été expliqués par la moyenne des FMO (Frontier Molecular Orbitals). L'activité antioxydante de la base de Schiff synthétisée a été évaluée en utilisant plusieurs tests tels que le test DPPH, le test ABTS, le test

hydroxyle, le test de piégeage radicalaire, le test de pouvoir réducteur, le test de blanchiment au β -carotène comme méthodes chimiques, et le piégeage des radicaux super oxydes comme méthode électrochimique. La concentration efficace (EC50) a montré que le composé a une bonne activité antioxydante, et la relation entre la structure-activité et les propriétés électroniques calculées démontre que la base de Schiff a une bonne réactivité.

Schéma I.21. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L

La cytosine est utilisée pour synthétiser plusieurs dérivés de base de Schiff lorsqu'elle réagit avec certains aldéhydes à reflux en utilisant de l'éthanol comme solvant avec un micro-ondes domestique (Composés A₁–A₄). Ces produits de base de Schiff sont d'abord traités avec du chlorure de chloroacétyle pour synthétiser quatre chaînes hétérocycliques (Composés B₁– B₄). Puis, ils sont traités avec de l'hydroxyle d'acide acétique pour synthétiser cinq chaînes hétérocycliques (Composés C₁–C₄). Dans la troisième étape, les produits sont utilisés pour réagir avec l'acide anhydride maléique pour produire un hétérocycle à sept chaînes (Composé D₁–D₄) (Schéma I.22). L'activité antioxydante des composés (A₁–A₄) et de deux des composés (B₁, B₃), (C₁, C₃) et (D₁, D₃) à différentes concentrations (100, 200, 300, 400 et 500 mg/ml) est testée sur leur capacité à piéger les radicaux avec le DPPH. Enfin, ces composés sont analysés par plusieurs dispositifs techniques tels que l'IR, la RMN et la spectroscopie [71].

$$\begin{array}{c|c} & \text{NH}_2 & \text{N=CHAr} \\ \hline & \text{N} & \underline{\text{ArCHO} + EtOH} \\ \hline & \text{N} & \underline{\text{NH}_2} & \underline{\text{N} = CHAr} \\ \hline & \text{N} & \underline{\text{N} = CHAr} \\ \hline & \text{N}$$

N=CHAr

N HOCH₂COOH

N CICH₂COCI

Schiff Base
$$(A_1 - A_4)$$
 $(B_1 - B_4)$
 $(B_1 - B_4)$

N=CHAr

N Glucolic acid
HOCH₂COOH

Schiff Base (A₁ - A₄)

$$(C_1 - C_4)$$

Ou Ar est:

Schéma I.22. Synthèse des composés de A₁ à D₄

F. Sonmez et coll. [72] ont synthétisé une nouvelle série de bases de Schiff de spiroisatine et ont étudié leur capacité à éliminer les radicaux libres en utilisant des tests d'activités antioxydantes comme le DPPH, l'ABTS et le 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 élevées sont non seulement liées à l'existence du groupe hydroxyle, mais également au nombre et à la position du groupement hydroxyle. Par exemple, le radical DPPH piégeant le composé 2, 3-di-OH a montré 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 HOMO et LUMO, l'électronégativité et la douceur chimique des molécules sont très utiles pour expliquer l'activité antioxydante.

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-diméthyl2-phényl-1,2dihydro-3H-pyrazole-3-one) (3a) (Schéma I.23), ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes physicochimiques.

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 [73].

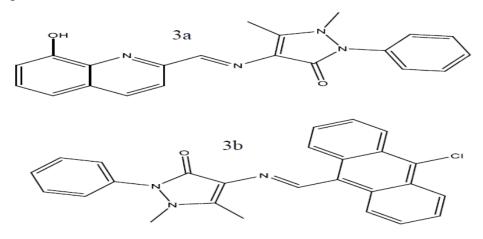


Schéma I.23. Structure des composés 3a et 3b

Références bibliographiques

- [1]: Schiff, Ann. Chim. Paris.131(1864)118.
- [2]: P. Arnaud. Cours de Chimie Organique. 11ème édition. Bordas. Paris; (1978).
- [3]: C. Ouahes. Chimie Organique. Edition OPU; (1988) 307.
- [4]: S.F.A. Kettle, C. Michaut, Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination, De Boeck Supérieur; (1999).
- [5]: D.F. Shriver, M.P.W. Atkins, Chimie inorganique, De Boeck Supérieur; (2001).
- [6]: A. Xavier, P. Gobu et N. Srividhya. Int. J. Multidiscip. Res. Dev; 2(5), (2015) 134.
- [7]: A. Xavier, P. Gobu, B Akila et K. Suganya. IJIRD; 4(8), (2015) 384.
- [8]: P. Gobu et A. Xavier. Int. J. Sci. Res; 4(8), (2015) 1491.
- [9]: S. Nesic, G.T. Solvi, S. Skjerve, British corrosion journal; 32 (1997) 269.
- [10]: W. Flick, "Corrosion Inhibition", An Industrial guide second, Edit. Noyes publication; USA. (1993).
- [11]: J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Edit. Masson; Paris (1969).
- [12]: J.J. L'amoreux, "Précis de corrosion", Edit. Beauchemin, Canada; (1994).
- [13]: H. Uhlig, R.W. Revis, Corrosion & Corrosion Control, Wiley-Interscience, New York; (1985).
- [14]: F. Dammarie, F. Goubard, P. Griesmas, "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edit. Paris; (2001) 263.
- [15]: D. Neff, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne; (2003).
- [16]: S. Audisio, H. Mazille et C. Sinicki. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. INSA-Lyon; (1984).
- [17]: D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; (1993) 165.
- [18]: C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, Paris; (2002).
- [19]: NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection 4 (1965) 79-80.
- [20]:G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle, Hermès-Lavoisier, Paris; (2002) 245.
- [21]: S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent; 10179 (2002).
- [22]: G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corros. Sci; 48 (1992) 10.

- [23] :E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitrs, C.C. Nathan, Houston, Ed. Nace, National Association of Corrosion Engineers, USA; (1973) p 28.
- [24]: J. Benrd, A. Michel, J. Philibert, J. Talbort, Métallurgie générale, Masson Editeur; (1969).
- [25]: J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy; (1980) 453.
- [26]: L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London; (1962) 147.
- [27]: N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem; 46 (1954) 523.
- [28]: E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J; (1979) 279.
- [29]: G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York; (1987) 119.
- [30]: D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford; (1993)489.
- [31]: F.H. Dunahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc; 112 (1965) 886.
- [32]: M, Balouiri. M, Sadiki. SK, Ibnsouda. A review. J. Pharm. Anal; 6.2 (2016) 71-79.
- https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005
- [33]:Rhita. Zbadi, Hicham Mohti, FadilaMoussaoui, Méd. Thérapeut; 24 (2) (2018), 134-141.
- [34]: C, K, Sen. L, Packer. O, Hanninen. Free radical chemistry. Handbook of Oxidants and Antioxidants in Exercise; (2000), p.3.
- [35]: A. M. Pisoschi. A. Pop. Eur. J. Med. Chem. 97 (2015) 55-4.
- [36]: D, A, Bender. M, Botham. J P, Kennelly. V W, Rodwell et A,Weil. 2017. Biochimie de Harper. De boecksuperieur, Louvain-la-Neuve. (6ème édition); 09 (2017).
- [37]: R, Belaïchet S, Boujraf. Méd. Mal. Métab; 10, (2016) 38-42.
- https://doi.org/10.1016/S1957-2557(16)30009-8
- [38]: Lanutrition.fr. La famille des radicaux libres. Mise à jour le 21/11/2017. https://www.lanutrition.fr/forme/vieillissement/la-famille-des-radicaux-libres [consulté le 10 Avril 2020].
- [39]: L. Chen, Y.J. Hu, Q.S. Wang, J. Am. Acad. Dermatol; 67 (2012) 1013-1024.

[40]:A.B. Krishna, M.V.N. Reddy, G.C.S. Reddy, B.S. Krishna, S.K. Nayak, C.S. Reddy; IJABPT 1 (2010) 873-882.

[41]: E. Fontaine, Radicaux libres. Traité de nutrition artificiel de l'adulte, Springer-Verlag France; (2007) 251-257.

[42]: A, Favier. L'actualité chimique; (2003), 108-117.

[43]: J. Pastre. N. Priymenko. Revue de médecine vétérinaire; 158.4, (2007) 180-189.

[44]: H, N, Siti. Y, Kamisah. J, Kamsiah. Vasc. pharmacol; 71, (2015) 40-56. https://doi.org/10.1016/j.vph.2015.03.005

[45]:B. Halliwell, Antioxidant characterization. Methodology and mechanism Biochem Pharmacol; 49 (1995) 1341-1348.

https://doi.org/10.1016/0006-2952(95)00088-H

[46]: J. Cillard, P. Cillard, J Am Oil Chem. Soc; 53 (1982) 19-22.

[47]: F. Marc, L. Deglène-Benbrahim, M. Baccaunaud, Méthodes d'évaluation du potentiel antioxydant dans les aliments, Université Bordeaux, (2002).

[48]: S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane, Int. J. Electrochem. Sci 12 (2017) 11042.

https://doi.org/10.20964/2017.11.65

[49]: A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. Ismaily Alaoui, M. Taleb and S. Chafaa, Int. J. Electrochem. Sci; 12 (2017) 4867.

https://doi.org/10.20964/2017.06.92

[50]: S. Benabid, T. Douadi, H. Debab, F.X. Sauvage, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem; 42 (2012) 8.

[51]: A. Lahhit, C. Zannagui, I. Azghay, A. Elyoussfi, Y. Ouzidan, M. El Massaoudi,

F. Mourabit, M. Ahari, H. Amhamdi, S. El Barkany, A. Al Souwaileh, K. K. Yadav,

A. Salhi, J. Mol. Struct; 1318 (2024) 139369

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139369

[52]: L. Bouzidi, D. Haffar, D. Abdi, S. Mouzali, and S. Chafaa; Int. J. Electrochem. Sci, 13 (2018) 6734-6755.

https://doi.org/10.20964/2018.07.23

[53]: H. Jafari, E Ameri, M.H. Vakili, A. Berisha; Electrochem. Commun; 159 (2024) 107653.

https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107653

[54]: M.M. Abdelsalam, M.A. Bedair, A.M. Hassan, B.H. Heakal, A.Y. Zaghloul, I. Elbialy, M.A. Badawy, Arab.J.Chem; 15, (2022) 103491.

https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103491

[55]: A. Madani, L. Sibous, A. Hellal, I. Kaabi, E Bentouhami, J. Mol. Struct; 1235 (2021) 130224.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130224

[56]: H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, Int. J. Electrochem. Sci; 13 (2018) 6958-6977.

https://doi.org/10.20964/2018.07.19

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

[58]: M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, I. Warad, B. Lakhrissi, A. Zarrouk,J. Mol. Liq; 276 (2019) 120-133.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.104

[59]: R.A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi. S. Chafaa. Adhes. Sci. Technol.,vol. 34, no. 13, pp. 1454-1479, 2020.

https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1708671.

[60]: 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

[61]: M.A. Bedair, S.A. Soliman, F. Mostafa. E.S. Bakr, L. Hassane, M. Chung, M. Salama, Z. Faleh., J. Mol. Liq; 317 (2020) 114015.

[62]: F. Karipcin, H. IsmetUcan et I. Karatas; Transition Met. Chem; 19, (2002), 813.

[63]: N. Khaleda Razali, M.F. AbdLatif, S.A. Izaddin, S. Mohd Ghazali, N

.N. Dzulkifli. Journal of Academia; 10, (2022) 91-101

[64]: Khalid KamilShaker, Haider Abbas Mehdi; Mater. Today Proc; 49, 2022, 2898-2906.

doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.242

[65]: F. Djedi, S Benabid, T. Douadi, L. Toukal, N. Chafai, J. Mol. Struct; 1312 (2024) 138487

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138487

[66]: A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa . Chem. Eng. J. Adv; 12 (2022) 100407.

https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100407

[67]: C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, M. Berredjem, A. Kahlouche, A. Madaci, S. Djellali, S. Boufas, A. Djedouani, A. Errachid, A. Ali Khan, A. Boublia,

T. Lemaoui, Y. Benguerba. J Mol. Liq; 378 (2023) 121637

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121637

[68]: M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya, M.M. Singh, V. P. Singh; Polyhedron; 89 (2015) 29-38.

http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.003

[69]: 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

[70]: A. Abdelmadjid Madi, D. Haffar, F. Benghanem, S. Ghedjati, L. Toukal, V.

Dorcet, R. Bourzami; J. Mol. Struct;1227 (2021) 129368

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129368

[71]: A.A. Mahmood, F.Kh.H. Al-Juboory, H.M. Garib Al–Zahwi. Sys Rev Pharm; 12 (2) (2021) 323-335

[72]: 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

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

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

Chapitre II Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II. METHODES D'ETUDE UTILISEES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales utilisées pour décrire les principales méthodes. Ces techniques comprennent les méthodes d'analyse physico-chimique permettant d'identifier les produits synthétisés, telles que la chromatographie sur couche mince (CCM), la spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la diffraction des rayons X (DRX). Nous aborderons également les mesures de perte de poids (gravimétrie), la méthode des droites de Tafel, la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'évaluation de l'activité antioxydante, ainsi que les conditions opératoires.

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyses utilisées

II.1.1.Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse extrêmement utile, généralement utilisée pour suivre l'avancement des réactions et contrôler la pureté des produits. Elle est basée sur le phénomène d'adsorption: la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant), et la phase stationnaire est fixée sur une plaque de verre ou de plastique en gel de silice ou sur une feuille semi-rigide d'aluminium.

II.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est utilisée pour l'identification des molécules organiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. C'est une méthode qui permet de déterminer les groupements fonctionnels et ainsi de proposer une structure.

Les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon différents types de mouvements (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le spectre infrarouge électromagnétique est divisé en trois zones: le proche infrarouge (14000 - 4000 cm⁻¹), le moyen infrarouge (4000 - 400 cm⁻¹) et le lointain infrarouge (< 400 cm⁻¹). Les molécules organiques sont capables d'absorber un rayonnement infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹.

II.1.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir des informations qualitatives sur la nature des liaisons présentes dans l'échantillon, mais également des informations quantitatives sur la concentration des espèces absorbantes dans ce domaine spectral. Cette spectroscopie est largement utilisée dans les travaux pratiques de chimie ainsi que dans les analyses chimiques ou biochimiques. Son principe est basé sur l'interaction électromagnétique, qui est l'une des interactions prises en compte dans ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes [1].

II.1.4. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui concerne à la fois l'état liquide et l'état solide. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. C'est la technique spectroscopique la plus performante actuellement. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules. Cette technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de portons et de nucléons simultanés non pairs. Les atomes de ¹H, ¹³C, ¹⁹F et ³¹P sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en ppm (partie par million), qui caractérise de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification [2].

II.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'aux milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses Ils sont désignés par leurs indices (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

II.2. Méthodes électrochimiques utilisées

II.2.2. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque a tendance à se dissoudre et à se charger électriquement, ce qui crée une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique présente dans la solution possède un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si l'on fait passer un courant à travers l'électrode métallique à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes E = f(I) ou I = f(E) constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de courant et de tension est délicat, car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi stationnaire. Cependant, le mode potentiodynamique, avec une vitesse de balayage très petite, permet aussi d'obtenir des conditions quasi-stationnaires. La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [3].

Pour la détermination d'une courbe de polarisation potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre pour que les mesures puissent être effectuées. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode (Figure.II.1).

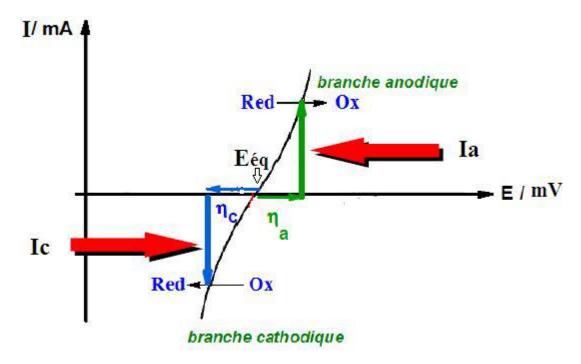


Figure.II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation

La méthode des courbes de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion, qui est liée à la cinétique régissant le processus électrochimique (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte). La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$i = zF v$$
 (II.1)

i: densité de courant de transfert de charges (A.m⁻²)

z: valence du métal

v: vitesse de réaction (mol.s⁻¹.m⁻²)

En utilisant le modèle du complexe activé, on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode et des paramètres cinétiques I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert). Cette expression est connue sous le nom de la relation de Butler-Volmer [4-7].

$$I = I_0 \left[exp \frac{\alpha.z.F.\eta}{R.T} - exp \frac{-(1-\alpha).z.F.\eta}{R.T} \right]$$
 (II.2)

$$I = I_0(exp\frac{\eta}{\beta a} - exp\frac{-\eta}{\beta c})$$
 (II.3)

I: intensité globale correspondante à la surtension

n: E - Eeq (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α: coefficient de transfert

T: température absolue.

I₀: courant d'échange correspondant à l'équilibre.

βa: coefficient de Tafel anodique.

βc: coefficient de Tafel cathodique.

La méthode des droites de Tafel permet d'obtenir des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple (Figure.II.2).

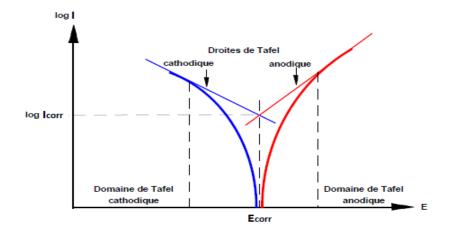


Figure.II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristiques d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion

L'efficacité inhibitrice dans le domaine de corrosion est définie par l'équation suivante [8].

$$\eta p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100$$
 (II.4)

Où i⁰_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion du métal dans la solution corrosive sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques présentes à la surface du métal corrodé.

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $X(t)=A\sin{(\omega t)}$ et la réponse du système est $Y(t)=B\sin(xt+\phi)$ avec une fréquence f, une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage ϕ (Figure.II.3).



Figure.II.3. Principe physique de l'impédancemétrie.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$, résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$
 (II.5)

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ correspond à la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta(\omega)$ représente la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est également possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation de courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. La fonction de transfert est définie en termes d'impédance, à condition que le système soit linéaire et que l'interface soit stable dans le temps.

II.2.3.1. Formes de diagramme d'impédance (Nyquist)

- 1^{er} Cas: cinétique de transfert de charge pure

Le circuit équivalent est constitué d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte Re, de la capacité de la double couche C_{dc} et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

L'impédance totale du circuit est donnée par la relation:

$$Z(\omega) = \left[Re + \frac{Rct}{1 + (Rct\omega Cdc)^2}\right] + J\left[\frac{(Rct)^2 \omega Cd}{1 + (Rct\omega Cdc)^2}\right]$$
(II.6)

Elle peut être exprimée en éliminant la pulsation entre la partie réelle et imaginaire par:

$$\left[Z_{\text{Re}}(\omega) - \left(\text{Re} + \frac{Rct}{2}\right)^2\right] + Z_{\text{im}}^2(\omega) = \left(\frac{Rct}{2}\right)^2$$
 (II.7)

C'est l'équation d'un demi-cercle représentée dans le domaine complexe du rayon $(\frac{Rct}{2})$ centré à $(Re + \frac{Rct}{2})$ sur l'axe réelle. C'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire \mathbf{Z}_{Im} en fonction de la partie réel \mathbf{Z}_R (Figure.II.4).

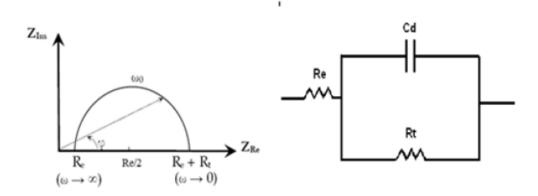


Figure.II.4. Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pur).

Pour les hautes fréquences du signal imposé $(\omega \to \infty)$, la capacité de la double couche se comporte comme un court-circuit, et la résistance de l'électrolyte Re apparaît comme une limite de haute fréquence dans le diagramme d'impédance. Par contre, pour les basses fréquences $(\omega \to 0)$, l'impédance électrochimique caractérisant l'interface tend vers $Z = R_e + R_{ct} + Z_D$.

- 2ème Cas: cinétique de transfert de charge et de matière « mixte»

Dans le plan de Nyquist, l'impédance est représentée par une boucle capacitive liée au transfert de charge pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure.II.5) [9, 10].

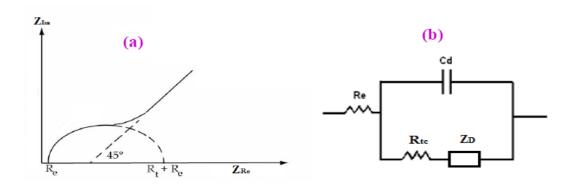


Figure.II.5. Représentation de Nyquist de l'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge de matière (a) et leur circuit équivalent (b).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_{dc}) en parallèle avec l'impédance de diffusion Z_D montée en série avec la résistance de transfert de charge R_{tc}

- 3eme Cas: adsorption

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure.II.6).

La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [11].

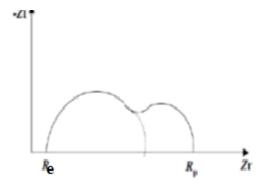


Figure.II.6. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

II.2.3.2.Diagramme de Bode.

La représentation des deux composantes polaires, $\log |Z|$ et phase angle θ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode (Figure.II.7).

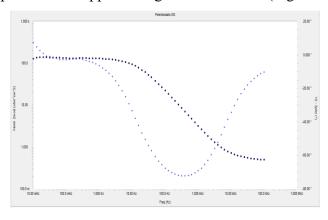


Figure.II.7. Représentation d'impédance électrochimique, de Bode.

II.2.3.3.Circuit équivalent

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent en simulant les courbes d'impédance à l'aide du Gamry Echem Analyst (Figure.II.8).

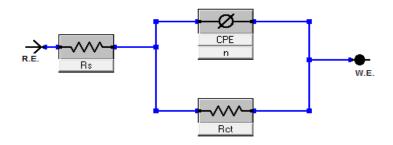


Figure.II.8. Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur).

R: résistance due à la dissolution (R_{tc}).

C: capacité due à la formation de l'oxyde protecteur.

a- Résistance de transfert de charge

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) est due à un processus faradique, qui est impliqué par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode/solution. Lors des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode, la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel [12, 13].

b- Capacité de la double couche

La capacité de la double couche (C_{dc}) traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique formée à l'interface électrode-électrolyte. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. L'impédance C_{dc} est donnée par la relation:

$$Cdc = \frac{1}{2\pi f \max} \times \frac{1}{Rct}$$
 (II.8)

Où: f_{max} est la fréquence maximale en Hertz.

c- Elément de phase constante

L'élément de phase constante (CPE) est décrit comme une dispersion de capacité en fonction de la fréquence. L'impédance associée à la CPE a une expression mathématique [14-16]

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j)^{-\alpha} \qquad (II.9)$$

Où Q est l'amplitude du CPE prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion α , où $(0 < \alpha < 1)$. Pour le cas où $\alpha = 1$, il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitif.

 ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$), f_{max} est la fréquence maximale.

d- Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (η_z) de la corrosion de l'acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l'équation 10 [17, 12]:

$$\eta z(\%) = \frac{\text{Rtc(inh)} - \text{Rtc(0)}}{\text{Rtc(inh)}} \times 100$$
 (II.10)

Où $R_{tc(0)}$ et $Rc_{t(inh)}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

II.2.4. Analyses de surface

II.2.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le principe du balayage consiste à utiliser un faisceau très fin pour explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Cette technique permet de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface du métal, quand elle est couplée à l'EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), qui est basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

II.2.4.2. Microscopie à force atomique

La morphologie tridimensionnelle de la surface de l'acier au carbone poli avant et après 24 heures d'immersion dans le milieu corrosif, en absence et en présence de l'inhibiteur, a été étudiée et visualisée avec une résolution nanométrique en utilisant la microscopie à force atomique. Les observations de l'état de surface ont été effectuées au microscope à force atomique à l'aide d'un appareil « type Oxford Instruments company model microscope, 3D classique en mode contacte». Le principe de la microscopie à force atomique (MFA) est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe sonde très fine, fixée sous un micro-levier flexible. La pointe balaye la surface dans toutes les directions et suit la topographie de l'échantillon, donnant des images bidimensionnelles et tridimensionnelles du matériau analysé.

II.2.5. Etudes théoriques

II.2.5.1. Théorie de la densité fonctionnelle

Tous les calculs théoriques et l'optimisation de la géométrie ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 6.0, qui est basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (TDF), avec une fonction de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) et un ensemble de base 6-31G (d, p) [18, 19].

La phase gazeuse optimisée est utilisée pour calculer les fréquences vibrationnelles théoriques des ligands L et L'. Pour comparer ces dernières aux fréquences vibrationnelles expérimentales, le facteur de correction (0.9614) est utilisé pour mettre à l'échelle les nombres d'onde théoriques [20]. Les déplacements chimiques de l'RMN 1H et RMN 13C ont été calculés par la méthode des orbitales atomiques (DFT-GIAO) [21].

II.2.5.2. Simulation de la dynamique moléculaire

L'étude et la compréhension des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de fer ont été effectuées par des simulations de dynamique moléculaire (MDS). Les simulations des molécules dans les systèmes (Inh/Fe(110)) et (Inh/Fe(110)/30H₂O) ont été réalisées à l'aide du champ de force COMPASS dans une boîte de simulation $(39.71 \times 39.71 \times 23.10 \text{ Å})$ utilisée par le logiciel Matériel Studio.

II.3. Méthode chimique utilisée

II.3.1. Gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple qui ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (vitesse de corrosion W_{corr} (g cm⁻² h⁻¹)), subie par un échantillon de surface, pendant le temps d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

En effet, la vitesse de corrosion (W_{corr}) est donnée par l'expression suivante:

$$w = \frac{\Delta m}{s.t}$$
 (II.11)

 Δ m étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et s la surface de l'échantillon en cm².

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion du système électrochimique avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition (η_w %) est calculé par la relation suivante:

$$\eta_{\rm w} \% = \frac{w_0 - w_i}{w_0} x 100$$
 (II.12)

 W_0 correspond à la vitesse de réaction sans inhibiteur, et W_i à la vitesse de réaction avec inhibiteur.

II.3.2. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

II.3.2.1. Méthode de FRAP (FerricReducing-Antioxidant Power)

Le pouvoir réducteur du fer des molécules étudiées est déterminé selon la méthode d'Oyaizu (1986) [22], un test direct, rapide et reproductible, couramment utilisé comme indicateur essentiel de l'activité antioxydante d'un composé. Il mesure la capacité d'une molécule antioxydante à réduire le fer ferrique (Fe³⁺) du complexe ferricyanure en fer ferreux (Fe²⁺). Cette réduction se traduit par une coloration verte, dont l'intensité est proportionnelle au pouvoir réducteur [23, 24].

$$Fe^{3+}$$
 + antioxydant \longrightarrow Fe^{2+} + antioxydant oxydé
 Fe^{2+} + $(Fe(CN)_6)^{3-}$ \longrightarrow $Fe[Fe(CN)_6]^{-}$

II.3.2.2. Méthode de blanchissement du β-carotène

Pour évaluer l'activité antioxydante des composés synthétisés, nous avons utilisé le système bêta-carotène-acide linoléique, selon la méthode décrite par

Wanasundara (1994) [25]. Le bêta-carotène, qui appartient à la classe des caroténoïdes, exerce un effet antioxydant.

Dans ce test, la capacité antioxydante des produits est déterminée en mesurant l'inhibition de la dégradation oxydative du β -carotène par les produits d'oxydation de l'acide linoléique.

L'oxydation de l'acide linoléique génère des radicaux libres (hydroperoxydes). Ces radicaux libres oxydent le β -carotène et réduisent sa couleur orange. La présence d'un second antioxydant permet de minimiser l'oxydation du β -carotène en neutralisant les hydroperoxydes formés dans ce système. Ainsi, le taux de dégradation de la β -carotène dépend de l'activité antioxydante. [26,27].

II.4. Appareillages utilisés et conditions expérimentales

II.4.1.Appareillages utilisés

II.4.1.1.Chromatographie sur couche mince

La pureté des ligands et de leurs complexes a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) à l'aide de plaques en gel de silice. La révélation des produits a été effectuée avec une lampe UV multi-bandes de 365 nm, modèle VL-6L.

II.4.1.2. Diffraction des rayons X

La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant les programmes SHELXL-2015 et SHELXL-2017 (Sheldrick, 2015 et Sheldrick, 2017) et affinée sur F² par les méthodes des moindres carrés à matrice complète. Les atomes non hydrogène ont été soumis à un affinement anisotrope et les atomes d'hydrogène ont été inclus dans les positions géométriques, mais n'ont pas été affinés.

L'enregistrement des intensités de diffraction X pour le ligand a été effectué au laboratoire de chimie physique du solide de l'Université des sciences chimiques de Rennes 1, en France.

II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des différents ligands et complexes ont été réalisés avec un appareil de spectromètre JASCO FT/IR-4200, dans le domaine de fréquences allant de 4000 à 500 cm⁻¹, les bandes d'absorptions sont données en cm⁻¹.

II.4.1.4. Résonance magnétique nucléaire RMN ¹H

Les analyses agissent sur les chantillons solides à l'aide d'une spectroscopie de résonance magnétique avec un Bruker Avance type DPX250 utilisant la solution DMSO.

II.4.1.5. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le domaine s'étendant d'environ 190 à 400 nm à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO UV-650 relié à un micro-ordinateur.

II.4.1.6.Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOEFLER type WME, Nr 6865, à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

II.4.1.7. Méthodes électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes. L'acier au carbone agit comme électrode de travail (ET) de surface s = 0.19 cm², tandis qu'une électrode de référence Ag/AgCl/KCl et une contre-électrode constituée d'un barreau de graphite (Figure.II.8) sont utilisées.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat « Gamry 3000 » piloté par des logiciels d'analyse « Gamry Framework et Gamry Echemanalyst ». Ils servent à tracer, à représenter graphiquement et à ajuster les données.



Figure.II.9. Montage expérimental d'un Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000).

II.4.1.7.a. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations et différentes températures. Le temps d'immersion de l'électrode de travail, de 30 minutes, est suffisant pour stabiliser le potentiel libre.

Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -250 à +250 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s.

II.4.1.7.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été mesurés dans la gamme de fréquence 100 kHz -10 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV.

II.4.1.8. Méthodes chimique

II.4.1.8.a. Mesures de la perte de masse

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur des composés testés consiste à immerger les échantillons d'acier au carbone d'une surface de 9 106 cm2 dans l'acide sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 heures d'immersion à 25 °C.

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 50 ml. Le volume de l'électrolyte est de 30 ml. Ils sont immergés en position verticale dans la solution corrosive, sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, la surface de l'échantillon est polie à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 2 200, puis lavée à l'eau distillée, dégraissée à l'aide d'acétone et séchée par un flux d'air. L'échantillon est ensuite pesé et immédiatement introduit dans l'électrolyte.

II.4.1.8.b. Test du pouvoir réducteur

Différentes concentrations de L et L' (2.5 mL) sont combinées avec 2.5 mL de tampon phosphate (0.2 M, pH 6.6) et 2.5 mL de ferricyanure de potassium [K₃Fe(CN)₆] (1 %). Le mélange est ensuite incubé à 50 °C pendant 20 minutes. La réaction est arrêtée par l'ajout de 2.5 mL d'acide trichloroacétique (TCA) (10 %). Après centrifugation des tubes à 3000 tours par minute pendant 10 minutes, le surnageant (2.5 mL) est mélangé avec 2.5 mL d'eau distillée et 0.5 mL d'une solution aqueuse de chlorure de fer (FeCl₃·6H₂O) (0,1 %). L'absorbance est ensuite mesurée à 700 nm. Le contrôle positif est assuré par une solution d'antioxydant standard, le BHT, dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons.

Tous les essais ont été réalisés en triple exemplaire, et les résultats sont présentés sous forme de moyennes \pm écart-type (SD). Enfin, la concentration des

produits testés permettant d'obtenir une absorbance de 0.5 (EC₅₀) a été calculée à partir du graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration des produits.

II.4.1.8.c. Test de blanchissement du β- carotène

Un mélange comprenant 0.5 mg de β-carotène (dissous dans 1 ml de chloroforme), 0.025 ml d'acide linoléique et 200 mg de tween 40 a été préparé. Le chloroforme de la solution a été évaporé dans une rotavapor à 40 °C. Ensuite 100 ml d'eau distillée saturée d'oxygène ont été ajoutés avec une agitation vigoureuse jusqu'à obtention d'une émulsion. 2.5 ml de cette émulsion sont versés dans des tubes à essais contenant 0.35 ml de chaque produit à tester (2 mg/ml dans l'eau distillée).

Le pourcentage d'activité antioxydante (AA %) a été mesuré en se basant sur la capacité des échantillons à empêcher le blanchissement du β -carotène et à le comparer à celui du BHT, selon l'équation 13:

$$AA(\%) = \frac{A\acute{e}chantillon}{ABHT} \times 100 \qquad (II.13)$$

Où:

Aéchantillon: Absorbance en présence du produit à tester.

A_{BHT}: Absorbance en présence du contrôle positif BHT.

Tous les tests ont été réalisés en triple exemplaire et les résultats sont exprimés en valeurs moyennes \pm SD.

II.4.2. Conditions expérimentales

II.4.2.1. Réactifs, solvants et matériau utilisés

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

II.4.2.1.a.Réactifs

Les produits utilisés dans notre étude sont:

- 2,4-diaminotoluène (CH₃C₆H₃(NH₂)₂) 98 %,
- 2-hydroxynaphthaldéhyde (CHOC₁₀H₆OH),
- 4-dimétylaminobenzaldéhyde (CHOC₆H₄N(CH₃)₂),
- Acétate de nickel (Ni(CH₃COO)₂, 4H₂O),
- Acétate de Cobalt (Co(CH₃COO)₂,4H₂O),
- 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH),
- Monopalmitate de polyoxyéthylènesorbitane (Tween 40)
- β-carotène.

II.4.2.1.b.Solvants

Les solvants utilisés sont:

L'éthanol (C_2H_5OH), le méthanol (CH_3OH), l'acétone (C_3H_6O), le diéthyl éther ((C_2H_5) $_2O$), le diméthylformamide ($HC=ON(CH_3)_2$), le diméthylsulfoxyde (DMSO), N,N-diméthylformamide (DMF), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4).

II.4.2.1.c.Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est l'acier au carbone X48. Les lettres C signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine qui est beaucoup utilisé en mécanique générale, En plus de son excellente usinabilité (axes, paliers, pignons, boulonnerie, forge), il se caractérise par ses caractéristiques mécaniques et sa résistance aux traitements thermiques.

La composition massique de l'acier au carbone X48 est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition massique de l'acier au carbone

Eléments	С	S	Mn	P	Si
Pourcentage massique	0,50-0,52	≤ 0,035	0,50-0,80	≤ 0,035	0,40 max

II.4.2.2. Préparation de l'échantillon

Les échantillons d'acier sont préparés par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 3000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et à l'acétone, puis ils sont séchés.

II.4.2.3. Milieux et gammes d'études

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1 M et d'acide sulfirique 0,5 M, obtenue par dilution d'acides concentrés commerciaux de HCl à 37 % et H₂SO₄ à 98 % dans de l'eau distillée.

Les concentrations utilisées pour les inhibiteurs sont comprise entre 5.10^{-5} et 10^{-3} M.

Références bibliographiques

[1]: L. Mugherli, Microarrays fonctionnels de gouttes: de la synthèse chimique combinatoire au criblage de molécules bioactives, Université Joseph-Fourier Grenoble I; (2006).

[2]: P. Arnaud, Chimie Organique. Chimie Inorganique 17^{ème} Edition C. Dunod; (2004).

[3]: W. Neil, C. Garrard, Corros. Sci; 36 (1994) 837-851.

[4]: M.M. Stack, S.M. Abdelrahman, Wear; 273 (2011) 38-42

[5]: H.J. Flitt, D. Paul Schweinsberg, Corros. Sci; 47 (2005) 3034-3052.

doi:10.1016/j.corsci.2004.10.002

[6]: X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, J. Electrochem. Soc; 146 (1999) 1847-1853.

[7]: O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Appl. Surf. Sci; 253 (2007) 6130-6139.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.075.

[8]: M. Rbaa, H. Lgaz, Y. El Kacimi, B. Lakhrissi, F. Bentiss, A. Zarrouk, Mater. Discov; 12 (2018) 43-54.

https://doi.org/10.1016/j.md.2018.11.003.

[9]: F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, J. Electrochem. Soc;130 (1983) 761.

[10]: K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson, Brit. Corros. J; 15 (1980) 20-25

[11]: R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, Corros. Sci; (2008) 3356-3362.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.038

[12]: R. Yıldız, Ionics; 25 (2019) 859-870.

[13]: V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, Inorg. Chim. Acta; 379 (2011) 56-63.

[14]: F. Mansfeld, M. W. Kendig, Corros; 41(1985) 490.

[15]: N. Hackerman, H. R. Schimidts, Corros; 5 (1949) 237.

[16]: I. Ahamad, M.A. Quraishi, Corros. Sci; 52 (2010) 651-656.

[17]: A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Mater. Chem. Phys; 129 (2011) 68-76.

https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18446-X.

[18]: A.D. Becke, J. Chem. Phys; 98 (1993) 5648-5652.

https://doi.org/10.1063/1.464913.

[19]: C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; Phys. Rev; 37 (1988) 785-789.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

[20]: D.C. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, John Wiley & Sons, Inc; (2001).

[21]: S.K. Wolff, T. Ziegler, J. Chem. Phys; 109 (1988) 895-905.

[22]: M. Oyaizu, Jpn. J. Nutr; 44 (1986) 307-315.

[23]: H.B. Li, C.C. Wong, K.W. Cheng, F. Chen, LWT-Food Science and Technology; 41 (2008) 385-390.

[24]: P.D. Duh, Journal of the American Oil Chemists Society; 75 (1998) 455-461.

[25]: E. Portes, Synthèse et Etudes de Tétrahydrocurcuminoïdes: Propriétés Photochimiques et Antioxydantes, Applications à la Préservation de Matériaux d'Origine Naturelle. Thèse de doctorat en chimie organique, Université Bordeaux; (2008).

[26]: U.N. Wanasundara, F. Shahidi, JAOCS; 71 (1994) 817-822.

https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90211-9.

[27]: J.E. Swanson, R.S. Pararker, Biological effect of cartenoids in humans. In Cadenas E, Packer L (eds). Handbook of Antioxidants. New Yourk: Marcel Dekker, inc; (1996).

Chapitre III Synthèse, caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff et leurs complexes de Nickel et Cobalt

III. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX LIGANDS BASES DE SCHIFF ET DE LEURS COMPLEXES DE NICKEL ET DE COBALT

Ce chapitre est consacré à la préparation de deux nouveaux ligands basesde Schiff et de leurs complexes de nickel et de cobalt. Les méthodes spectroscopiques utilisées pour caractériser ces composés sont la spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis), la spectroscopie d'absorption infrarouge (FT-IR), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) et du carbone (RMN ¹³C), ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) du ligand L.

III.1. Synthèse des ligands bases de Schiff

Pour synthétiser les deux nouveaux ligands bases de Schiff, le 2, 4- Bis(2-hydroxynaphthaldehyde)diiminotholuene (L) et le 2, 4-Bis(4-diaminobenzenaldeh y de)diiminotholuene(L'), nous avons choisi la méthode décrite dans la littérature [1-3].

III.1.1. Synthèse du ligand 2, 4-Bis(2-hydroxynaphthaldehyde)diimino tholuene (L)

La synthèse de la base de Schiff L s'effectue en introduisant 1 mmol (0.122 g) d'une diamine aromatique (2,4-diaminotoluène) dans 20 ml de méthanol absolu à chaud, à laquelle on a ajouté, goutte à goutte, 2 mmol (0.344 g) d'aldéhyde (2-hydroxynaphthaldéhyde) dilué dans 10 ml de méthanol absolu. Le mélange a été chauffé à reflux sous agitation et atmosphère d'azote pendant trois heures à une température maintenue à 60 °C. Après refroidissement, un précipité a été obtenu et récupéré par filtration sous vide (Schéma III.1). Le produit obtenu est une poudre jaune foncé avec un rendement de 87 % et un point de fusion de 222 °C. Ce dernier a été cristallisé dans le dichlorométhane et le méthanol 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 ligand 2, 4-Bis (4-diaminobenzenaldehyde)diimino tholuene (L')

La base de Schiff L'est obtenue par le même procédé de synthèse que celui du ligand L: 1 mmol (0.122 g) d'une diamine aromatique (2,4-diaminotoluène) et 2 mmol (0.298 g) d'aldéhyde (4-dimetylaminobenzaldehyde) dans le méthanol (Schéma III.2). Le mélange est porté à une température de 60 °C et sous agitation pendant 6 heures sous atmosphère d'azote. La pureté du ligand a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant le CH₂Cl₂/MeOH comme éluant. Le précipité de couleur jaune vert formé après deux jours de refroidissement à température ambiante a été lavé à plusieurs reprises avec du diéthyléther, puis le produit 2, 4-Bis(4-diamino-benzenaldehyde)diiminotholuene a été récupéré avec un rendement de 66 % et un point de fusion de 238 °C.

$$H_2N$$
 H_2
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

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

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

III.2.1. Caractérisation structurale du ligand L par DRX

La diffraction des rayons X est une analyse utilisée pour identifier la structure des produits cristallins.

Au cours de ce travail, des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange de solvants (dichlorométhane/méthanol). Le monocristal obtenu est de forme aiguille, de couleur jaune.

Les données cristallographiques, de l'affinement, les paramètres de la maille 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	$C_{29}H_{22}N_2O_2$
Masse moléculaire (g/mol)	430.48
Température (K)	150
Radiation λ, MoKα	0.710730 Å
Système cristallin	orthorhombique
Groupespatial	Pna2 ₁
a/Å	19.1041 (16)
b/Å	20.0742 (14)
c/Å	5.6083 (5)
Volume /Å ³	2150.8 (3)
Z	4
dimension du cristal (mm ³)	$0.21 \times 0.18 \times 0.16$
Couleur du cristal	Jaune
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1.329
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.08
F (000)	904
Méthode de raffinement	5569 /1/309
Données/restrictions/paramètres	
indices (h,k,l)	-22,24; -26,25; -7,7
Teta _{limit}	27.5°, 2.9°
$I > 2 \sigma(I)$	3823
Nb de variables	4807
Exactitue de l'ajustement sur F ²	1.05
Plus grand diff. Pic et trou (eÅ-3)	0.16, -0.21
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.048
$wR(F^2)$	0.0397, 0.1028

III.2.1.1. Unité asymétrique

L'étude de diffraction des rayons X sur un monocristal a révélé que la formule du composé L est C₂₉H₂₂N₂O₂. L'unité asymétrique, avec la numérotation des atomes est présentée dans la figure.III.1. Le tableau III.2 rassemble quelques valeurs de la longueur de liaisons et angles du composé L. Les longueurs de liaison C-C et C=C caractéristiques des cycles aromatiques sont comprises entre 1.429 et 1.351 Å, et toutes ses mesures d'angles sont comprises dans la plage (119.6-121.8°). Cela est cohérent avec l'hybridation sp2 de tous les atomes de carbone. Les longueurs de liaison C12-N1 et C16-N2 sont respectivement de 1.416 (4) et 1.420 (4) Å. Elles sont compatibles avec les liaisons simples C-N, qui sont plus longues que la fonction imine C=N (C11=N1 et C19=N2 valent respectivement 1.304 (5) Å, 1.279 (4) Å) [4]. Ces valeurs sont dans le même ordre par rapport aux longueurs correspondantes (C-N) 1.2794(18) Å (C=N)du composé 1.4171(18) (E)-4-nitro-2-[(otolylimino)méthyl]phénol (L) [5-7], de même, la longueur de la liaison C1-O1 est de 1.302(4) Å et celle de C29-O2 est de 1. Ces longueurs de liaison sont également cohérentes avec une liaison simple O-C [8,9], et toutes les autres mesures d'angles et les longueurs de liaisons sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [7].

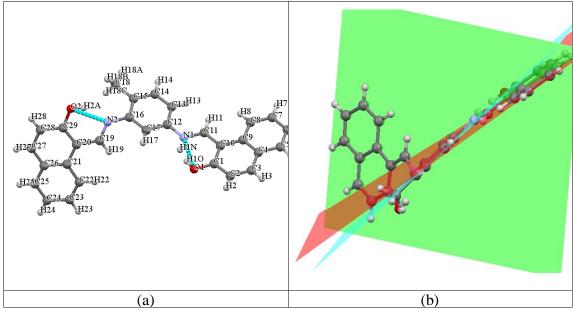


Figure.III.1. (a) Vue en perspective du composé L avec les liaisons hydrogène intramoléculaires, (b) figure représentant les différents plans de la molécule.

Tableau III.2. Valeurs expérimentales des longueurs et angles des liaisons de L.

Longueurs de liaison (Å)	valeurs Experimental	Angles de liaison	valeurs Experimental
C29-O2	1.339(4)	O1-C1-C2	118.9(3)
C1-O1	1.302(4)	O1-C1-C10	122.1(3)
C11-N1	1.304(5)	C1-O1-H10	108.0(3)
C12-N1	1.416(4)	N1-C11-C10	123.2(3)
C19-N2	1.279(4)	C17-C12- N1	117.4(2)
C16-N2	1.420(4)	C13-C12-N1	123.0(3)
O1-H10	0.83 (11)	C11-N1-C12	123.8(2)
O2-H2A	0.8400	O2-C29-C28	116.4(3)
		O2-C29-C20	122.5(3)
		C29-O2-H2A	109.5
		C19-N2-C16	120.8(2)
		N2-C19-C20	121.1(3)
		C2-C1-C10	119.1(3)
		C3-C2-C1	120.7(3)
		C13-C12-C17	119.6(3)
		C13-C14-C15	121.8(3)

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff et de leurs complexes

De plus, les deux groupes hydroxyle sont impliqués dans des liaisons hydrogène intramoléculaires de type O—H...N. Le transfert de protons de l'atome d'oxygène hydroxyle de l'aldéhyde aromatique parent vers l'atome d'azote nécessite une petite quantité d'énergie Ce transfert de protons provoque un changement de conformation de la structure moléculaire de L, en particulier dans la distribution des électrons π [10]. De cette manière, l'unité asymétrique de L (figure.III.1b) est loin d'avoir une géométrie plane. Les deux fragments bibenzène et le fragment benzène appartiennent à trois plans différents, avec des angles diedres de 7.06, 61.68 et 61.90°, respectivement. Le tableau III.3 rassemble les liaisons hydrogène intramoléculaires.

Tableau III.3. Géométrie des liaisons hydrogène (Å)

D—Н···A	D—H	H···A	D···A	D-H···A
C2—H2···O1 ⁱ	0.95	2.56	3.368(4)	143
C28—H28···O2 ⁱⁱ	0.95	2.49	3.292(4)	143

Code de symétrie : (i) -x+1, -y+1, z+1/2; (ii) -x, -y+1, z-1/2.

La maille elementaire du ligand L est représentée dand la figure.III.2 Le cristal est orthorhombique son groupe d'espace est Pna21 et il y a 4 motif par maille (Z=4).

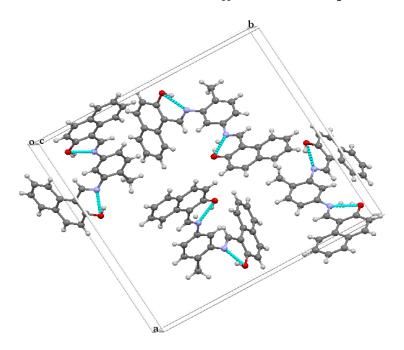


Figure.III.2. Représentation des molécules L dans la maille élémentaire avec les liaisons hydrogène intramoléculaires.

III.2.1.2. Réseau 3D supramoléculaire

L'empilement du ligand L est enrichi par des contacts courts qui maintiennent la stabilité de la structure cristalline. Il peut être vu comme l'intersection de deux sous-réseaux, le premier est formé par une superposition de chaînes de molécules en parallèle avec une distance de séparation de 5,608 Å (figure.III.3.a). Ces molécules parallèles sont maintenues par les contacts courts de types C···C et C···H/H···C, et le second est formé de chaînes chirales hélicoïdales (figure III.3.b) inclinées par rapport aux premières chaînes d'un angle de 28,79° (figure.III.3.c), ces chaînes sont maintenues par les contacts courts de types O···H/H···O et C···H/H···C.

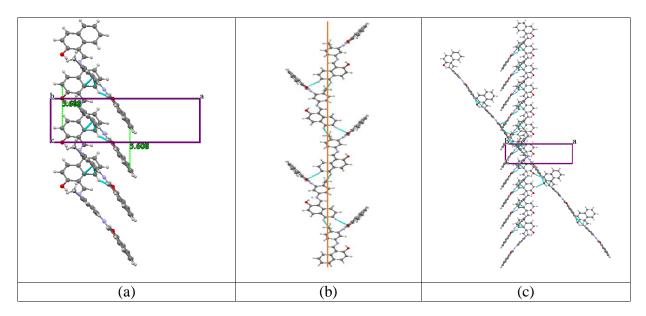


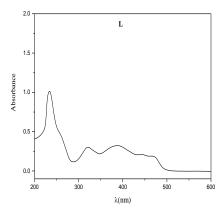
Figure.III.3. Réseau 3D supramoléculaire, (a) superposition des molécules (b) chaînes hélicoïdales chirales (c) intersection des deux types de chaînes.

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 200 et 800 nm dans le diméthyléthane et l'éthanol respectivement à température ambiante (Figure.III.4).

Le spectre d'absorption du composé synthétisé L montre trois bandes dans le domaine ultraviolet, observées à 234, 320 et 388 nm. La première bande est attribuée aux transitions $\pi \to \pi^*$ des cycles aromatiques et les bandes à 320 et 388 nm correspondent à la transition $n \to \pi^*$ due au groupement azométhine. De même, des bandes observées à 361 nm et 437 nm pour le ligand L', indiquent que la première bande est attribuée à la transition $n \to \pi^*$ de l'imine (C=N) [11-13].

En outre, les bandes dans la région visible de basse énergie à 443 et 474 nm du ligand L et la bande à 437 nm du ligand L'ont été attribuées au transfert de charge du ligand (TCL) Ces bandes pourraient être responsables de la couleur des ligands et de la conjugaison supplémentaire entre l'amine et le cycle de l'aldéhyde [14, 15].



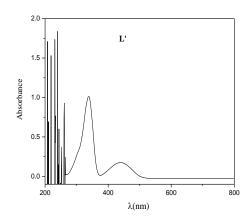


Figure.III.4. Spectre UV-visible des ligands L et L'

III.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des ligands L et L'ont été enregistrés entre 500 et 4000 cm⁻¹(Figure.III.5). Le tableau III.4 présente les principales bandes d'absorption pour les deux ligands L et L'.

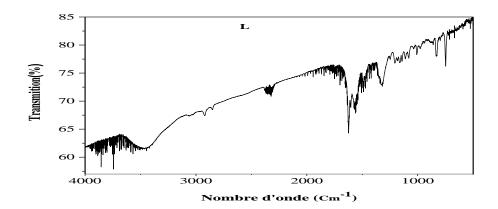
Les bandes d'absorption à 1566 cm⁻¹ et 1366 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations de valence des liaisons aromatiques C=C de L et L' respectivement [16,17].

La bande observée à 1247 cm⁻¹ (L) est due à v (C-O) [18].Les deux intenses bandes d'absorptionà 1623cm⁻¹ (L) et 1590 cm⁻¹ (L') sont attribuées à la vibration d'élongation du groupe imine (C=N) [19]. Cela confirme la formation des bases de Schiff L et L'. On note aussi la présence de larges bandes vers 3456 cm⁻¹ correspondant à la fonction (OH) associée aux groupements phénoliques du ligand L et la bande à 1205 cm⁻¹ qui peut être attribuée à la déformation du groupe phénolique δ (O-H) [20-22].

Les vibrations des liaisons aliphatiques C-H sont caractérisées par de faibles bandes d'absorption à 2921 cm⁻¹ pour L et 2923 cm⁻¹ pour L' [23, 24].

Tableau.III.4. Valeurs d'absorption de l'IR des ligands L et L' à l'état solide.

Ligands	Bande d'adsorption (cm ⁻¹)					
Liganus	ν (O–H)	-H) ν (C-H) ν (C=N) ν (C=C)	ν (C=C)	ν (C–O)	Δ (O -H)	
L	3456	2921	1623	1566	1247	1205
L'	-	2923	1590	1366	-	-



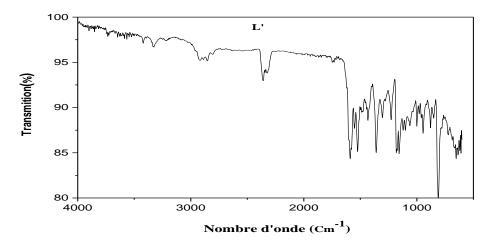


Figure.III.5. Spectres IR des ligands L et L'

III.2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1\mathrm{H}$) et du carbone (RMN $^{13}\mathrm{C}$)

Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C des ligands L et L' dans DMSO_{d6} sont représentés sur les figures.III.6 et III.7. Les déplacements chimiques observés sur les pics des spectres RMN ¹H des ligands L et L' sont dus aux protons des groupes aromatiques, des groupes hydroxyle, de l'imine et des groupes CH₃.

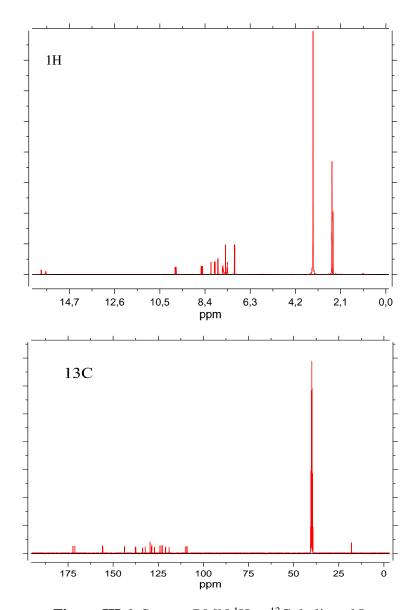


Figure.III.6. Spectre RMN ¹H et ¹³C du ligand L

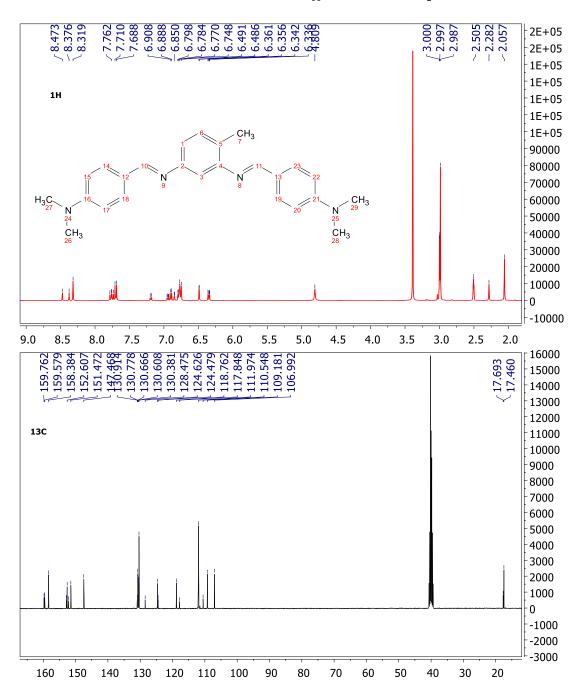


Figure.III.7. Spectre RMN ¹H et ¹³C du ligand L'

* RMN¹H des ligands L et L'

Les spectres RMN ¹H des ligands L et L' montrent des protons du groupe azométhine (CH=N) comme singlets s à 9.74, 9.79 ppm pour L [21, 23, 24] et à 8.37, 8.47 ppm pour L' confirmant ainsi la formation de la fonction imine. Les groupes phénoliques OH ont montré deux singlets à 15,80 et 16 ppm pour le ligand L. Les protons aromatiques sont apparus sous forme de multiplets entre 7.02 et 8.58 ppm

pour L [22, 25] et 7.68 et -7.76 ppm pour L' [26]. Le spectre correspondant au ligand L' présente un pic à 3 ppm attribué aux protons méthyle (CH₃) [16].

* RMN ¹³C des ligands L et L'

Les spectres RMN ¹³C, des ligands L et L' sont réalisés dans le domaine 17-175 ppm (Figure.III.7).

Les deux pics apparaissant à 171.24 et 172.30 ppm pour L et 159.57 et 159.76 ppm pour L' sont attribués aux atomes de carbone iminique [20, 27]. Les carbones aromatiques des deux ligands sont observés entre 111.41 et 155.04 ppm (L) et entre 106.99 et 152.60 ppm (L') [10]. De plus, les pics dus aux carbones du groupe phényle (C-OH) ont été observés à 155,73 et 156 ppm et le pic observé à 17.92 ppm peut être attribué au CH₃ attaché au cycle aromatique pour le ligand L. Alors que le carbone du méthyle (CH₃) pour L' est situé à 17.46 ppm [15, 28].

III.3.Synthèse et caractérisation des complexes métalliques

III.3.1. Synthèse des complexes de cobalt (LCo et L'Co) et de nickel (LNi et L'Ni)

Les complexes décrits (schémas III.3 et III.4) ont été préparés par reflux et sous agitation magnétique pendant 8 heures. Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'acétate de cobalt hydraté [Co(CH₃COO)₂·4H₂O] (1 mmol, soit 0,249 g), dissoute dans 5 ml de dichlorométhane, dans une solution du ligand L (1 mmol, 0.43 g) également dissous dans le même solvant (10 ml de dichlorométhane).

Pour la préparation du complexe L'Co, la même quantité d'acétate de cobalt hydraté est dissoute dans 5 ml d'éthanol et ajoutée lentement à une solution de ligand L' (1 mmol, soit 0.149 g) dans un volume de 10 ml d'éthanol. Les synthèses ont été réalisées dans un rapport molaire de 1:1. Après 8 heures de réaction, des précipités se forment conformément aux schémas réactionnels indiqués.

Les complexes de nickel (LNi et L'Ni) ont été obtenus selon la même procédure précédente, mais seule la masse d'acétate de nickel hydraté Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (1mmole ; 0,248 g). Les mélanges réactionnels ont ensuite laissé refroidir à température ambiante pendant une nuit, et un précipité s'est formé. Le produit est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, puis du dichlorométhane, puis séché à l'air.

$$CH_3$$

N

N

N

HO

+ X

 $\frac{CH_2Cl_2}{Reflux}$

Complexes

X: Co(CH₃COO)₂.4H₂O et Ni(CH₃COO)₂.4H₂O

Schéma III.3. Schéma réactionnel de l'obtention des complexes du ligand L.

$$H_3$$
C CH_3 H_3 C CH_3 $COmplexe$

X: Co(CH₃COO)₂.4H₂O et Ni(CH₃COO)₂.4H₂O

Schéma III.4. Schéma réactionnel de l'obtention des complexes du ligand L'.

Après les tests de solubilité, les complexes du ligand L' se sont révélés insolubles dans le méthanol, l'éthanol et le dichlorométhane, ainsi que dans les acides (HCl, H₂SO₄). Ils sont cependant partiellement solubles dans le DMF et le DMSO, ce qui limite leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

III.3.2. Caractérisation des complexes LNi et LCo

Les complexes du ligand L synthétisés ont été caractérisés à l'aide des méthodes spectroscopiques habituelles, notamment l'IR et l'UV-Vis. Les complexes LCo et LNi se présentent sous forme de composés solides, et leurs propriétés physicochimiques sont résumées dans le tableau III.5.

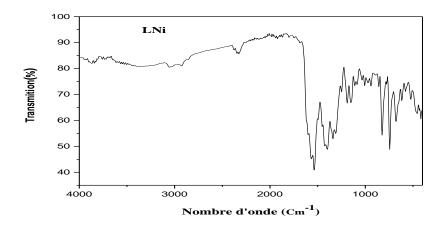
Tableau III.5. Caractéristiques physico-chimiques des complexes LCo et LNi.

Composés	Couleur	R _{dt} (%)	Pf (°C)
LCo	Rouge brique	80	> 266
LNi	Vert	71	> 266

III.3.2.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (IR) fournissent des informations fiables sur la nature du groupe fonctionnel lié à l'atome du métal. Cela explique le mode de liaison du ligand avec divers ions métalliques dans les complexes [29]. Les assignations des fréquences des bandes pour les différents groupes de chélate métallique, qui correspondent à ceux qui sont considérés pour les spectres des ligands, ont été proposées sur la base des données disponibles dans la littérature sur les complexes métalliques similaires et en tenant compte de la sensibilité des fréquences des groupes caractéristiques de la complexation métallique [30, 31].

Les bandes d'absorption caractéristiques des complexes sont présentées sur la figure.III.8.



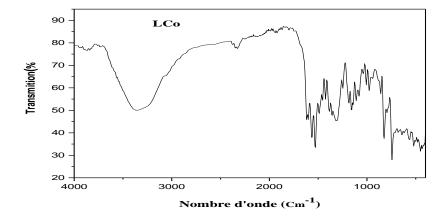


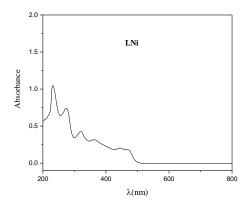
Figure.III.8. Spectres IR des complexes LNi et LCo

Les vibrations du groupement imine v (CH=N) du ligand L sont produites à 1624 cm⁻¹. Dans les complexes (LNi et LCo), ces bandes subissent un déplacement vers la valeur de 1590 cm⁻¹ ce qui confirme la coordination du cation métallique avec l'azote du groupement imine. Une bande située à 3359 cm⁻¹ du complexe LCo correspond au groupement OH.

Dans les spectres des complexes, la coordination des ions métalliques aux sites donneurs du ligand est également confirmée par l'apparition de bandes d'absorption de faible intensité situées entre 517 et 420 cm⁻¹, attribuées aux liaisons entre les métaux et l'azote (M-N). De plus, deux bandes situées à 670 et 570 cm⁻¹ correspondants aux complexes LNi et LCo respectivement sont associées à la liaison (M-O) [32-34].

III.3.2.2.Spectroscopie UV-visible

Les spectres électroniques des complexes LCo et le LNi ont été réalisés à température ambiante, entre 200 et 800 nm, dans le DMF (Figures.III.9).



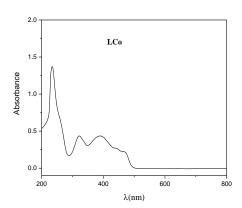


Figure.III.9. Spectre UV-visible des complexes LNi et LCo.

Les spectres UV-Vis des complexes présentent deux bandes d'absorption dans l'UV localisées, à 234 et 320 nm caractéristiques des transitions $\pi \to \pi^*$ des cycles aromatiques et $n\to\pi^*$ du groupement azométhine respectivement [35].

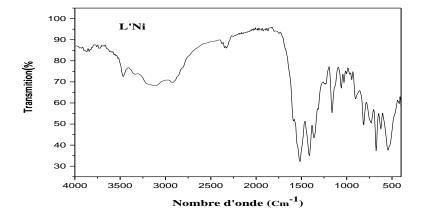
Le spectre d'absorption du complexe de nickel affiche l'apparition d'une bande d'absorption vers 275 nm attribuée aux transitions $\pi \to \pi^*$.

Dans le domaine du visible, on observe des épaulements de faible intensité situés entre 440 et 475 nm, dus à la transition d-d, avec un petit déplacement vers les valeurs positives par rapport au ligand [36].

III.3.3. Caractérisation des complexes L'Ni et L'Co

III.3.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (IR) des complexes L'Ni et L'Co sont présentés sur la figure.III.10.



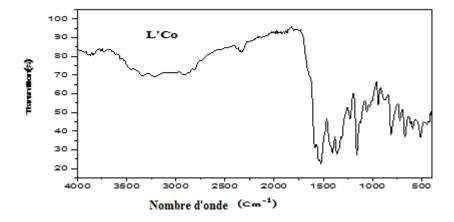


Figure.III.10. Spectres IR des complexes L'Ni et L'Co

Les résultats des spectres présentés dans la figure III.10 montrent l'apparition de bandes situées à 425 et 450 cm⁻¹ dans les complexes L'Ni et L'Co, respectivement. Ces bandes sont attribuées à l'attachement des liaisons (N-M). On observe également un décalage des bandes vers des valeurs plus basses, ce qui indique une interaction renforcée entre les ligands et les ions métalliques.

Références bibliographiques

[1]: Y.P. Cai, C.Y. Su, A.w. Xu, B.S. Kang, Y.X. Tong, H.Q. Liu, S. Jie, Polyhedron; 20 (2001) 657-662.

[2]: F. Averseng, P.G. Lacroix, I. Malfant, N. Périssé, C. Lepetit, K. Nakatani, Inorg. Chem; 40 (2001) 3797-3804.

[3]: P.E. Aranha, J.M. Souza, S. Romera, L.A. Ramos, M.P. dos Santos, E.R. Dockal, E.T. Cavalheiro, Thermochimica. Acta; 453 (2007) 9-13.

https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.001.

[4]: A.D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek, A.N. Chermahini, J Chem. Crystallogr; 42 (2012) 136-140.

https://doi.10.1007/s10870-011-0214-4.

[5]: H. Gökce, Y.B. Alpaslan, C.T. Zeyrek, E. A gar, A. Güder, N. Özdemir, G. Alpaslan, J. Mol. Struct; 1179 (2019) 205-215.

https://doi.10.1016/j.molstruc.2018.11.005.

[6]: L. Checinska, J. Lewkowski, M. Małecka, M. Dziegielewski, J. Chem. Crystallogr; 43 (2013) 421-428.

https://doi.10.1007/s10870-013-0439-5.

[7]: M. Sánchez, O. Sánchez, H. Höpfl, M.E. Ochoa, D. Castillo, N. Farfán, S. Rojas-Lima, J. Organomet. Chem; 689 (2004) 811-822.

https://doi.10.1016/j.jorganchem.2003.11.032.

[8]: A.D. Khalaji, A.N. Chermahini, K. Fejfarova, M. Dusek, Struct. Chem; 21 (2010) 153-157.

https://doi.10.10 07/s11224-0 09-9554-5.

[9]: G. Pavlovic, J.M. Sosa, D. Vikic-Topic, I. Leban, E Acta. Cryst; E 58 (2002) o317–o320.

https://doi.10.1107/S160 05368020 03057

[10]: F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen. J. Chem. Soc. Prekin trans II; (1987) S1-S19

[11]: A.B. Gündüzalp, İ. Özsen, H. Alyar, S. Alyar, N. Özbek; 1120 (2016) 259-266.

[12]:S. Sedaghat, S. Ghammamy, R. Hosseinzadeh, Z. Amini, M. Mirrahimi, World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS); (2010). pp. 83-86.

[13]: M. Shakir, A. Abbasi, M. Azam, A.U. Khan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy; 79 (2011) 1866-1875.

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff et de leurs complexes

[14]: R.M. Issa, A.M. Khedr, H. Rizk, J. Chin. Chem. Soc; 55 (2008) 875-884.

https://doi.10.1002/jccs. 20 080 0131.

[15]: H.M. Abd El-Lateef, Appl. Surf. Sci; 501 (2020) 144237.

https://doi.10.1016/j.apsusc.2019.144237.

[16]: 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.

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

https://doi.org/10.20964/2018.07.91

[18]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer; Inorg. Chim. Acta; 321 (2001) 107-115. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00511-4.

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

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

[20]: 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

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

[22]: E.E. Elemike, H.U. Nwankwo, D.C. Onwudiwe, E.C. Hosten, J. Mol. Struct; 1141 (2017) 12-22.

https://doi.10.1016/j.molstruc.2017.03.071.

[23]: 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.

[24]: 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.

[25]: H.M. Abd El-Lateef, A.M. Abu-Dief, M.A.A. Mohamed, J. Mol. Struct; 1130 (2017) 522–542.

https://doi.10.1016/j.molstruc.2016.10.078.

[26]: M. Rbaa Ashraf, S. Abousalem, M. Galai, H. Lgaz, B. Lakhrissi, I. Warad, A. Zarrouk, Arab. J. Sci. Eng; (2020).

https://doi.org/10.1007/s13369-020-04667-4.

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff et de leurs complexes

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

https://doi.10.10 02/jccs.20180 0 027.

[28]: A. Abdelmadjid Madi, D. Haffar, F. Benghanem, S. Ghadjati, L. Toukal, V. Dorcet, R. Bourzami, J. Mol. Struct; 22-2860 (2021) 31686.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129368

[29]: V.L. BORDE, Thèse de Doctorat en chimie. Department of Chemistry Dr. Babasaheb Ambedkar Marathwada, University or any other University. India; (2015).

[30]: M. Imran, J. Iqbal, S. Latif, J. Chem. Soc. Pak; 30 (2008) 594.

[31]: J. Iqbal, S.A. Tirmizi, F.H. Wattoo, M. Imran, M.H.S. Wattoo, S. Sharafuddin, S. Latif, Turk. J Biol; 30 (2006) 1.

[32]: A.D. Khalaji, M. Nikookar, D. Das, J. Therm. Anal. Calorim; 115 (2014) 409.

[33]: S. Chandra, J. Sangeetika, J. Indi Chemi. Soc; 81 (2004) 203.

[34]: X. Tai, X. Yin, Q. Chen, M. Tan, Molecules; 8 (2003) 439.

[35]: G.Romanowski, M. Wera, Polyhedron; 29 (2010)

2747.https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.06.030.

[36]: M. Tumer, Inorg. Met. Org. Chem; 30 (2000) 1139.

Chapitre IV Résultats et discussions

IV. Résultats de l'étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur des ligands bases de Schiff L, L' et leurs complexes vis-àvis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl et H₂SO₄

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 par les composés synthétisés dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M en variant la concentration et la température. L'étude est réalisée en utilisant deux techniques électrochimiques telles que l'impédancemétrie (des diagrammes d'impédance de type Nyquist) et la polarisation potentiodynamique (l'extrapolation des droites de Tafel à partir des tracés des courbes intensité-potentiel) ainsi que la méthode chimique la gravimétrie (mesures par la perte de poids). La morphologie de la surface de l'acier au carbone a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et Microscopie à force atomique (MFA). Pour étudier l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition des ligands L et L' et pour confirmer les données expérimentales obtenues à partir des expériences électrochimiques, un calcul de chimie quantique a été effectué.

IV.1. Etude expérimentale

IV.1.1. Effet de concentration des ligands L et L' en milieu HCl et H₂SO₄

Dans cette partie, l'influence de la concentration des bases de Schiff L et L' dans différents milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M sur la corrosion de l'acier au carbone X48 a été étudiée à l'aide de la gravimétrie et des méthodes électrochimiques.

IV.1.1.1. Mesures par la perte de poids (gravimétrie)

Cette méthode détermine la variation de la masse de l'acier au carbone à la température ambiante après 24 heures d'immersion dans deux milieux agressifs HCl 1 M et H_2SO_4 0.5 M, sans et avec l'ajout de différentes concentrations des ligands L et L'.

La vitesse de corrosion (w) et l'efficacité inhibitrice (η_w %) des molécules étudiées sont calculées en utilisant les relations suivantes (IV.1) et (IV.2) [1]:

$$w = \frac{\Delta m}{s t}$$
 (IV.1)

$$\eta_W (\%) = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100$$
 (IV.2)

où:

s: Surface (cm²).

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.

IV.1.1.1.a. Mesure de la perte de poids de L et L' dans HCl 1 M

Après avoir été nettoyés et pesés, les échantillons ont été immergés dans une solution d'HCl 1 M en état aéré, sans et avec addition de différentes concentrations des composés étudiés, pendant 24 heures. Cette immersion a été réalisée à température ambiante.

Après l'expiration de la période, les échantillons ont été sortis, rincés à l'acétone et à l'eau distillée, séchés et encore pesés.

Les résultats obtenus pour l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L et L' à température ambiante dans HCl 1 M sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations des composés L et L' après 24 heures d'immersion dans une solution HCl 1 M obtenus par gravimétrie.

Ligands	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	$\eta_{\scriptscriptstyle W}(\%)$
	blanc	0.3784	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.3207	15.24
L	10 ⁻⁴	0.0993	73.75
	5 x 10 ⁻⁴	0.0254	93.27
	10-3	0.0186	95.08
	blanc	0.3784	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.2421	36.20
L'	10-4	0.2052	45.77
	5 x 10 ⁻⁴	0.0673	82.21
	10 ⁻³	0.0398	89.48

D'après le tableau IV.1, on constate que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs L et L'.

L'efficacité inhibitrice de L atteint une valeur de 95.08 % et L' de 89.48 % pour une concentration de 10^{-3} M. Nous remarquons également que η_w (L) $> \eta_w$ (L') et que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation des concentrations. Ce comportement peut être expliqué par une forte adsorption de ces ligands sur la surface de l'acier au carbone dans le HCl 1 M.

Les tracés de l'évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans HCl 1 M pendant 24 heures en fonction de la concentration des ligands L et L' sont illustrés sur la figure.IV.1. Ces courbes montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des ligands tandis que la vitesse de corrosion diminue.

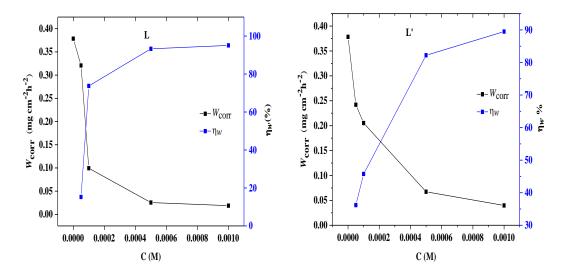


Figure.IV.1. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des composés L et L'dans HCl 1 M

IV.1.1.1.b. Mesure de la perte de poids des ligands L et L' dans H₂SO₄ 0.5 M

Nous avons procédé de la même manière et nous avons remplacé le milieu agressif HCl 1 M par H_2SO_4 0.5 M. Le Tableau IV.2 résume les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice obtenues à différentes concentrations des inhibiteurs L et L' dans H_2SO_4 0.5 M à température ambiante.

Tableau IV.2. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 en absence et en présence de différentes concentrations de L et L' après 24 heures d'immersion dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M obtenus par gravimétrie.

Ligands	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	$\eta_{\scriptscriptstyle W}(\%)$
	blanc	0.8772	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.3011	65.67
L	10 ⁻⁴	0.1847	78.94
	5 x 10 ⁻⁴	0.1520	82.67
	10-3	0.1274	85.47
	blanc	0.8772	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.2028	67.44
L'	10 ⁻⁴	0.1259	75.13
	5 x 10 ⁻⁴	0.1061	77.11
	10-3	0.0989	77.83

Il ressort de ces résultats qu'après 24 heures d'immersion dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M, l'augmentation de la concentration de L et L' entraîne une amélioration de l'efficacité inhibitrice jusqu'à atteindre une valeur maximale de 85.47 % et 77.83 % en présence de L et L' respectivement à une concentration de 10⁻³ M, tandis que la vitesse de corrosion diminue (figure IV.2). Cela indique que les deux inhibiteurs retardent la dissociation de l'acier au carbone dans une solution acide par rapport à l'absence d'inhibiteur, ce qui signifie que l'inhibiteur peut absorber à la surface du métal et former une couche protectrice [2, 3].

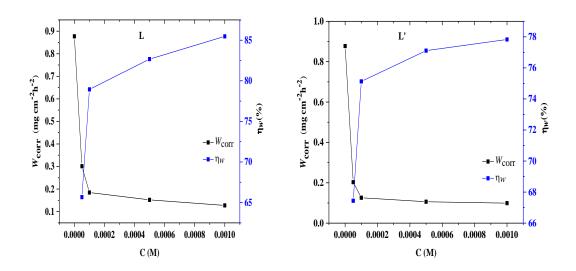


Figure.IV.2. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des composés L et L' dans H₂SO₄ 0.5 M

IV.1.1.1.c. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis des ligands L et L^\prime dans HCl et H_2SO_4

Nous avons utilisé l'étude spectrophotométrique de nos produits L et L' pour confirmer la formation de complexe (inhibiteur-Fe). Les spectres d'absorption obtenus en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M contenant 10⁻⁴ M de L et 5.10⁻⁴ M de L'avant et après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone à température ambiante sont présentés sur les figures.IV.3 et IV.4.

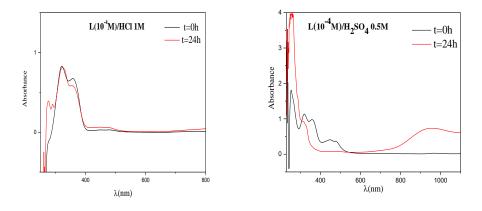
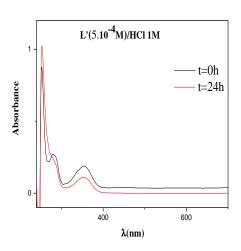


Figure.IV.3. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M contenant 10⁻⁴ M du L avant et après immersion de l'acier au carbone X48.



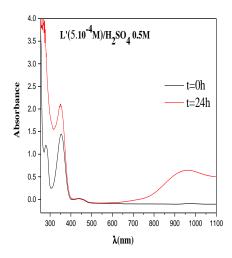


Figure.IV.4. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M contenant 5.10⁻⁴ M du L' avant et après immersion de l'acier au carbone X48.

Le spectre d'absorption UV-Vis de 10⁻⁴ M du ligand L dans l'HCl avant immersion de l'acier au carbone montre deux bandes d'absorption à 357.57 et 321.01 nm. Après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone dans la solution, deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 290.25 et 276.29 nm, moins intenses que les premières, et on observe la diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 357.57 nm. D'autre part, les spectres d'absorption du ligand L dans l'acide sulfurique 0.5 M présentent quatre bandes d'absorption situées à 254.17, 321.27, 360.05 et 446.44 nm. Après immersion de l'acier au carbone, on remarque une augmentation de l'absorbance de la bande située à 254.17 nm, avec l'apparition d'une bande d'absorption à 951.43 nm et la disparition de deux bandes situées à 360.05 nm et 446.44 nm. Les résultats des analyses UV-visibles du ligand L à 10⁻⁴ M dans les deux milieux agressifs confirment la formation d'une couche protectrice d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone.

Les spectres d'absorption UV-Vis dans la figure.IV.4 du ligand L' (5.10^{-4} M) avant et après immersion de l'acier au carbone présentent des bandes d'absorption à 253.21, 282.08 et 351.80 nm. La dernière bande correspond à la transition $n \to \pi^*$ de l'imine (C=N). Après immersion de l'acier dans un milieu HCl, nous constatons la disparition de la bande à 282.08 nm et une faible augmentation de la bande d'absorption à 253.21 nm. En revanche, la bande d'absorption à 351.80 nm subit une diminution de l'absorbance.

En milieu H₂SO₄ 0.5 M, les spectres de ce composé présentent également des transitions électroniques à 276.74 nm, 350.96 nm et à 443.41 nm. Après immersion de l'acier, on remarque la disparition de la première bande et l'augmentation de l'absorbance à 350.96 nm, accompagnée de l'apparition d'une bande d'absorption à 962.20 nm. Ceci confirme la complexation entre les molécules de L' et les ions de fer.

Ces résultats expérimentaux fournissent une preuve concluante de l'interaction formée entre Fe^{2+} et les inhibiteurs L et L' dans HCl 1 M et H_2SO_4 0.5 M.

IV.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de L et L'

IV.1.1.2.a. Spectroscopie d'impédance électrochimique de L et L' en milieu HCl

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode efficace pour étudier les phénomènes de corrosion à l'interface métal/solution. Les résultats de cette méthode sont présentés sous la forme d'un diagramme appelé diagramme de Nyquist. Les diagrammes d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L et L'dans HCl 1M à 25°C sont illustrés sur la figure.IV.5.

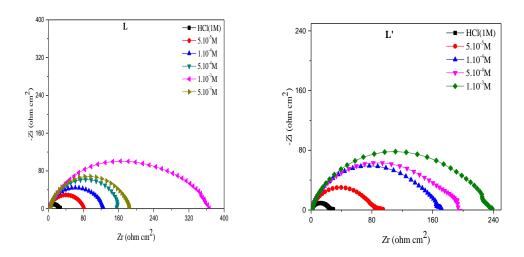


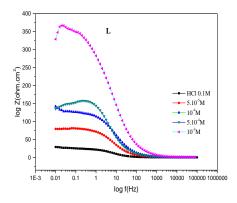
Figure.IV.5. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans la solution HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L et L' à 25 °C.

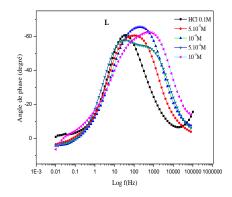
Ces courbes montrent que tous les diagrammes de Nyquist obtenus sont presque semi-circulaires et que leur diamètre augmente avec la concentration en inhibiteurs. Cela indique que l'impédance des ligands augmente avec la concentration jusqu'au $C = 10^{-3}$ M. Au-delà de cette concentration, on remarque que la résistance diminue. Ces résultats confirment que la corrosion de l'acier au carbone en milieu

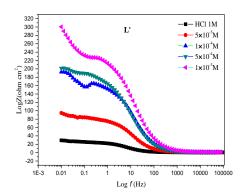
HCl avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par des processus de transfert de charge [4]. Ce phénomène est dû à l'amélioration de la couverture superficielle des molécules d'inhibiteur à la surface de l'électrode.

Les boucles capacitives ne sont pas des demi-cercles parfaits. Ce phénomène peut s'expliquer par une dispersion fréquentielle résultant de l'hétérogénéité et de la rugosité de la surface de l'acier, des impuretés, des dislocations, des structures fractales, de la distribution des centres d'activité, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses à la surface de l'électrode [5, 6]. Il est à noter que la variation de la concentration des ligands étudiés n'a pas modifié l'allure des diagrammes, ce qui signifie que le mécanisme de corrosion est le même.

Les diagrammes de Bode (Figure.IV.6) montrent clairement qu'il existe un seul élément de phase constant à l'interface métal/solution. L'augmentation de l'impédance absolue dans la région des basses fréquences sur les diagrammes de Bode confirme l'action inhibitrice des inhibiteurs L et L' à des concentrations élevées. Ce phénomène indique que les inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique, formant des couches barrières et retardant la corrosion [7, 8].







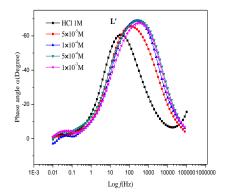


Figure.IV.6. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone au carbone dans le HCl 1 M avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs L et L' à 25°C.

Pour établir un modèle pour l'interface acier au carbone/solution en présence et en absence des inhibiteurs synthétisés, les données des diagrammes d'impédance obtenues ont été ajustées par le circuit équivalent de Randles (figure IV.7). Il s'agit d'une combinaison parallèle de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de l'élément à phase constante (CPE), tous deux en série avec la résistance de la solution (R_s).

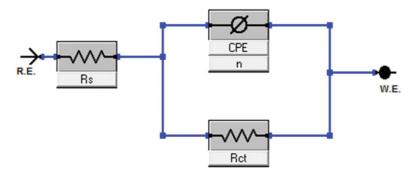


Figure.IV.7. Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance électrochimique.

La capacité de la double couche \mathcal{C}_{dc} pour un circuit comportant un CPE a été calculée à l'aide de l'équation suivante [9]:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f \max} \times \frac{1}{Rct}$$
 (IV.3)

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation (IV.4) [10,11]:

$$\eta_z\% = \frac{Rtci - Rtc0}{Rtci} \times 100$$
 (IV.4)

Ou R_{tci} et R_{tc0} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après et avant l'addition d'un inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (η_z) pour différentes concentrations de L et L' visant à prévenir la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C.

Ligands	Concentration (M)	Rs $(\Omega \text{ cm}^2)$	R_{tc} $(\Omega ext{ cm}^2)$	C _{dc} (μF cm ⁻²)	η_z (%)
	Blanc	0.49	25.79	1232.74	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.71	80.51	394.73	67.96
L	10-4	0.67	126.3	199.48	79.58
	5 x 10 ⁻⁴	0.73	158.5	117.86	83.72
	10 ⁻³	1.03	342.2	92.7	92.46
	5 x 10 ⁻³	3.41	178.8	112.03	85.57
	Blanc	0.49	25.79	1232.74	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.56	83.75	300.83	69.20
L'	10-4	0.83	165.1	97.06	84.38
	5 x 10 ⁻⁴	0.60	184.9	108.34	86.05
	10-3	116	234.1	68.45	88.98

D'après les résultats regroupés dans le tableau, on constate que:

-Les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_{tc}) augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs jusqu'à 10^{-3} mol/l, tandis que la capacité de la double couche diminue. On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs, une concentration minimale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet, le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence, de L est de 92.46 %, et de L'est de 88.98 %.

- Avec l'addition de Let L' dans HCl 1 M, la capacité de la double couche C_{dc} diminue et passant de 1232.74 μ F.cm⁻² à 92.87 μ F.cm⁻² pour L et à 68.45 μ F.cm⁻² pour

L' à une concentration de 10^{-3} M. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmotz: $C_{dc} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{e} s$

Où s est la surface de l'électrode, ε est la constante diélectrique, ε_o est la permittivité du milieu et e est l'épaisseur de la double couche.

- Le L est plus efficace que L'.

L'adsorption des composés base de Schiff L et L' sur la surface du métal peut se faire directement par des interactions accepteur-donneur entre les électrons non liants des hétéroatomes (N, O...), les électrons (π) des inhibiteurs et les orbitales (d) vacantes du fer [12-15].

IV.1.1.2.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique de L et L' en milieu H₂SO₄

Le comportement électrochimique à la corrosion de l'acier au carbone dans $H_2SO_4\ 0.5\ M$ contenant différentes concentrations de L et L' est illustré sur la figure.IV.8.

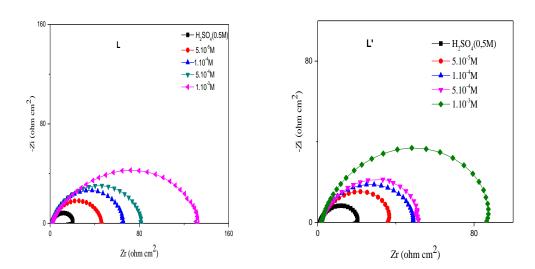


Figure.IV.8. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans la solution H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L et L' à 25 °C.

On observe que les diagrammes d'impédance de Nyquist de nos produits dans le milieu agressif H₂SO₄ 0.5 M donnent aussi des parcelles semi-circulaires, dont les

diamètres sont affectés par l'évolution de la concentration en inhibiteur. Ce phénomène est dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices, ce qui implique une élévation du taux d'inhibition.

La figure.IV.9 représente les spectres d'impédance, dans le plan de Bode, de l'acier au carbone dans le H₂SO₄ 0.5 Msans et avec addition des inhibiteurs. Nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps, illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine des fréquences intermédiaires.

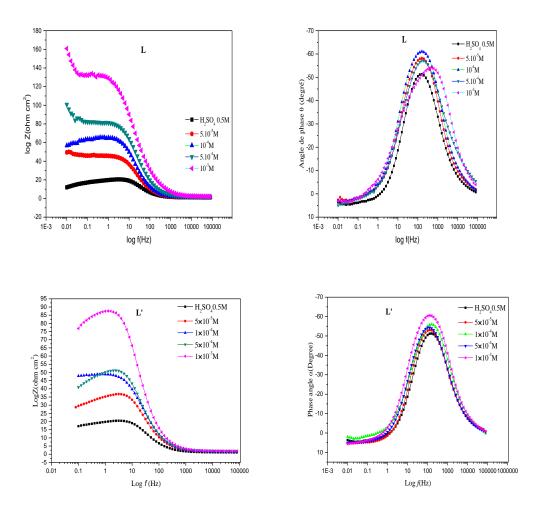


Figure.IV.9. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans le H₂SO₄ 0.5 M, avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs L et L' à 25°C.

Le circuit électrique équivalent représentatif de l'interface formée par le métal et les molécules adsorbées des inhibiteurs est similaire à celui présenté en figure.IV.7.

Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C.

Ligands	Concentration (M)	Rs $(\Omega \text{ cm}^2)$	R_{tc} $(\Omega ext{ cm}^2)$	C_{dc} ($\mu \text{F cm}^{-2}$)	η_z (%)
	Blanc	1.09	21.10	302.56	-
	5 x 10 ⁻⁵	1.29	45.78	222.42	53.91
L	10 ⁻⁴	1.31	64.42	205.62	67.24
	5 x 10 ⁻⁴	1.75	83.69	121.67	74.78
	10-3	2.06	134.1	95.71	84.26
	Blanc	1.09	21.10	302.56	-
	5 x 10 ⁻⁵	1.84	36.94	216.94	42.88
L'	10-4	1.62	46.79	171.27	54.90
ŀ	5 x 10 ⁻⁴	1.80	50.10	203.24	58.30
	10-3	1.94	87.01	147.51	75.75

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une adsorption des deux ligands et la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. L'épaisseur de ce dernier augmente avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs. Ce comportement est en bon accord avec la littérature sur l'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans l'acide sulfurique [16, 17].

L'efficacité inhibitrice (η_z %) croit avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint des valeurs maximales égales à 84.26% et 75.75% à 10^{-3} M pour les deux ligands L et L', respectivement. Ces résultats confirment une fois de plus que les composés testés sont efficaces pour lutter contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide sulfurique.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que les composés synthétisés L et L' sont plus performants en milieu HCl 1 M qu'en milieu H₂SO₄0.5 M.

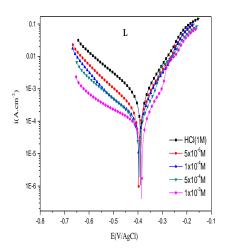
IV.1.1.3. Courbes de polarisation de L et L'

Pour confirmer les résultats obtenus par gravimétrie et par la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons étudié l'effet anticorrosif de nos composés bases de Schiff sur l'acier au carbone par les courbes de polarisation.

Cette méthode consiste à extrapoler les courbes de Tafel anodique et cathodique afin d'obtenir la valeur du potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion. L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel donne alors la valeur de i_{corr} .

IV.1.1.3.a. Courbes de polarisation des inhibiteurs L et L' en milieu HCl

Les courbes de polarisation en absence et en présence des inhibiteurs L et L' à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C ont été effectuées après 30 minutes d'immersion au potentiel de circuit ouvert par un balayage de potentiel à une vitesse égale à 0.5 mV/s dans le domaine ±250 mV/ECS. Elles sont reportées sur la figure.IV.10.



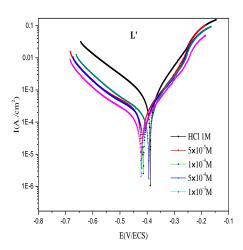


Figure.IV.10. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L et L'

L'allure des courbes de Tafel obtenues est presque identique pour les deux composés et que l'addition des inhibiteurs se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. On remarque aussi un faible déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. Cela confirme que nos composés sont des inhibiteurs mixtes, puisque le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} en présence de différentes concentrations de L et L' est inférieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion à blanc [18, 19].

Ce résultat montre que ces inhibiteurs réduisent la dissolution anodique du fer $(Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-})$ et retardent la réaction d'évolution cathodique de l'hydrogène $(2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2})$. Ceci peut être expliqué par la formation d'une couche adsorbée sur la surfacedu métal[20].

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_a et b_c) ainsi que l'efficacité d'inhibition (η_p %) pour différentes concentrations des inhibiteurs L et L'en milieu HCl 1M sont regroupées dans le tableau IV.5.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$\eta_{\rm P} \% = \left(\frac{i_{\rm corr}^{\circ} - i_{\rm corr}}{i_{\rm corr}^{\circ}}\right) \times 100 \quad (IV.5)$$

Où : i_{corr}° et i_{corr} représentent les valeurs de densité de courant de l'acier au carbone immergé en milieux acides respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau IV.5. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M obtenue par courbes de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C.

Ligands	Concentration	- E_{corr}	i_{corr}	b_a	- b_c	η_p
	(M)	(mV/AgCl)	(mA.cm ⁻²)	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
	Blanc	389	0.516	83.8	128.6	-
	5 x 10 ⁻⁵	397.0	0.210	76.8	143.3	59.30
L	10 ⁻⁴	396.1	0.136	71.1	164.5	73.64
	5 x 10 ⁻⁴	396.4	0.115	70.2	158.7	77.71
	10 ⁻³	384.4	0.073	63.5	219.9	85.85
	Blanc	389	0,516	83.8	128,6	-
	5 x 10 ⁻⁵	420.0	0.275	120.8	234.3	46.70
L'	10-4	413.8	0.178	92.95	185.6	65.50
	5 x 10 ⁻⁴	394.0	0.149	66.2	156.4	71.12
	10 ⁻³	422.1	0.095	87.27	154.6	81.58

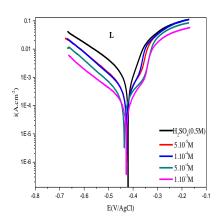
Selon les résultats présentés dans le tableau IV.5, l'ajout des inhibiteurs L et L' diminue considérablement la densité de courant (*icorr*) en fonction de l'augmentation de leur concentration. Cependant, le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de leur concentration pour atteindre une valeur maximale de

85.85 % et 81.58 % pour L et L' à 10⁻³ M respectivement dans l'HCl 1 M. Cela peut être expliqué par la présence de groupes -C=N- et OH (les hétéroatomes N et O) qui ont tendance à s'adsorber sur l'acier grâce au mécanisme d'interaction donneur-accepteur, pour former une barrière de protection qui empêche le métal de subir la corrosion [21, 22].

En remarquant que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M et η_p de L > η_p de L'. Ceci peut être attribué à la présence des groupements OH dans la structure du ligand L

IV.1.1.3.b. Courbes de polarisation des inhibiteurs L et L' en milieu H₂SO₄

Nous avons procédé de la même façon que pour le milieu HCl 1 M. sauf que nous avons remplacé le HCl par H₂SO₄ 0.5 M. Les courbes de polarisation anodique et cathodique sont présentées sur la figure.IV.11.



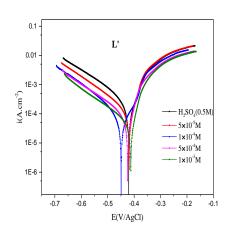


Figure IV.11. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans une solution H₂SO₄ 0.5 M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L et L'

D'après la figure.IV.11, on remarque que l'addition des deux composés se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion et un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Le tableau IV.6 présente les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associés à la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M avant et après addition des inhibiteurs L et L'à différentes concentrations.

Tableau IV.6. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution H₂SO₄ 0.5 M obtenus par courbes de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations des composés L et L' à 25 °C.

Ligands	Concentration		i_{corr}	b_a	- b_c	$\eta_{\scriptscriptstyle P}$
	(M)	(mV/AgCl)	(mA.cm ⁻²)	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
	Blanc	421	1.020	67.1	154.7	-
	5 x 10 ⁻⁵	427	0.467	102.7	142.2	54.21
L	10 ⁻⁴	426	0.423	95.2	139.1	58.52
	5 x 10 ⁻⁴	436	0.321	164.5	156.0	68.53
	10 ⁻³	428	0.191	108.8	180.3	81.27
	Blanc	421	1.020	67.1	154.7	-
	5 x 10 ⁻⁵	419	0.561	45.4	141.9	45.00
L'	10 ⁻⁴	449	0.452	101.2	134.6	55.68
	5 x 10 ⁻⁴	425	0.379	48.4	148.6	62.84
	10 ⁻³	413	0.230	37.8	148.8	77.45

L'analyse des résultats obtenus dans le milieu H₂SO₄ montre clairement que les molécules L et L' à une concentration de 10⁻³M possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone. Ce comportement est dû probablement au fait que nos inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique de l'acier.

Le ligand L est également plus fortement adsorbé que le ligand L', ce qui se traduit par une efficacité inhibitrice plus élevée pour L (81.27 %) que pour L' (77.45 %).

Le mécanisme suivant est proposé pour la corrosion de l'acier dans une solution d'acide sulfurique en absence et en présence d'inhibiteur:

$$\begin{split} (H_2O)_{ads} + SO_4^{2-} &\rightarrow H_2O + (SO_4^{2-})_{ads} \\ Fe + SO_4^{2-} &\leftrightarrow (FeSO_4^{2-})_{ads} \\ (FeSO_4^{2-})_{ads} &\leftrightarrow (FeSO_4)_{ads} + 2e^- \\ (FeSO_4)_{ads} &\leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \\ (FeSO_4^{2-})_{ads} + InhH^+ &\leftrightarrow (FeSO_4^{2-}InhH^+)_{ads} \end{split}$$

Il est difficile pour la molécule d'inhibiteur chargée positivement d'approcher de la surface métallique chargée également positivement en raison de la répulsion électrostatique. Selon la réaction (IV.1), les ions SO₄²⁻ doivent d'abord être adsorbés sur la surface métallique chargée positivement. Nos molécules L et L' peuvent exister sous forme protonée (InhH⁺) en solution acide. Ainsi, les molécules d'inhibiteur s'adsorbent par des interactions électrostatiques entre la surface métallique chargée négativement et la molécule d'inhibiteur chargée positivement (InhH⁺) formant une couche protectrice (FeSO₄²⁻InhH⁺). Comme l'illustre sur la figure.IV.12 un mécanisme est proposé par Y.Zhou et coll. [23] pour expliquer le modèle d'adsorption d'un inhibiteur (Inh) à la surface du fer. L'inhibiteur réagit rapidement avec Fe(0) et forme une forte couche protectrice dans la zone non corrodée. La couche est très mince et probablement constituée d'une monocouche unique. D'autre part, InhH⁺réagit avec Fe(II) et forme un complexe activé [FeSO₄²⁻InhH+] qui conduit à une couche épaisse et protectrice. Par conséquent, ce film protecteur empêche les ions agressifs d'atteindre la surface métallique et protège efficacement l'acier de la corrosion.

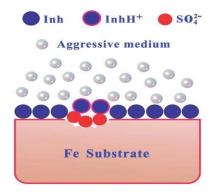


Figure.IV.12. Mécanisme proposé pour l'adsorption d'un inhibiteur en milieu H₂SO₄

La réaction cathodique de dégagement d'hydrogène peut être décrite par les relations suivantes:

Fe + H⁺
$$\leftrightarrow$$
 (FeH⁺)_{ads}
(FeH⁺)_{ads} + e⁻ \leftrightarrow (FeH)_{ads}
(FeH)_{ads} + H⁺ + e⁻ \leftrightarrow Fe + H₂

De plus, les molécules inhibitrices protonées peuvent également se fixer sur des sites cathodiques de l'acier en concurrence avec les ions hydrogène, ce qui réduit le dégagement d'hydrogène [24, 25].

Nous remarquons que les résultats obtenus par gravimétrie, par impédancemétrie et par les courbes de polarisation dans les deux milieux HCl et H_2SO_4 sont en bon accord.

Les résultats obtenus montrent que les composés synthétisés L et L' possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl et H₂SO₄. Cela est dû probablement à la bonne adsorption des molécules L et L' sur la surface métallique de l'acier.

IV.1.1.4. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques s'explique par leur adsorption. Celle-ci est décrite par deux principaux types d'adsorption: l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de la nature de la structure chimique des produits organiques et du type d'électrolyte. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique implique un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes « d » de la surface du métal, permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électron se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

IV.1.1.4.a. Isotherme d'adsorption dans HCl

Durant cette étude, les différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont été étudiées afin de déterminer l'isotherme d'adsorption convenable (Figures.IV.13, 14, 15). Les isothermes testés sont représentés par les équations suivantes [20-22]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$
 (Isotherme d'adsorption de Langmuir) (IV.6)

$$Exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$
 (Isotherme d'adsorption de Temkin) (IV.7)

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) Exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$
 (Isotherme d'adsorption de Frumkin) (IV.8)

où:

K: Constante d'équilibre

 θ : Taux de recouvrement

 C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

a: Constante d'interaction entre les particules adsorbées

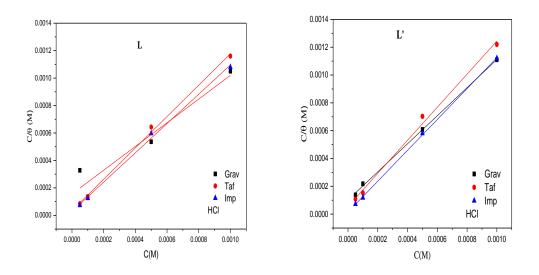


Figure.IV.13. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C.

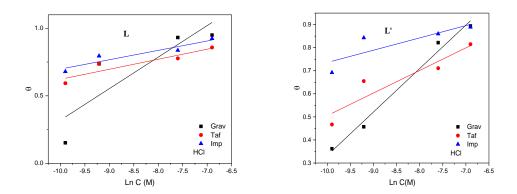
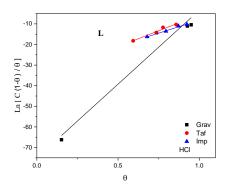


Figure.IV.14. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C



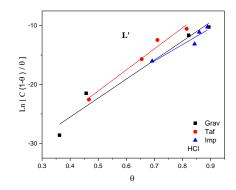


Figure.IV.15. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C

Le Tableau IV.7 regroupe les valeurs du coefficient R^2 des modèles d'adsorption de l'acier au carbone dans HCl en présence des inhibiteurs L et L' avec différentes isothermes d'adsorption Langmuir, Temkin et Frumkin obtenues par les tracés des courbes de polarisation, des diagrammes d'impédance et de la gravimétrie.

Tableau IV.7. Valeurs du coefficient R^2 des modèles d'adsorption de l'acier au carbone dans HCl en présence des inhibiteurs Let L' pour les trois méthodes à différentes concentrations à 25 °C.

Isothermes	Langmuir			Temkin			Frumkin		
Méthodes	Grav	Taf	Imp	Grav	Taf	Imp	Grav	Taf	Imp
$R^2(L)$	0.8978	0.9962	0.9963	0.6332	0.7984	0.8394	0.9426	0.9606	0.9870
$R^2(L')$	0.9989	0.9928	0.9995	0.9812	0.8017	0.5610	0.9419	0.9668	0.8727

L'analyse de ces figures montre que la figure. IV. 13 présente une meilleure linéarité pour les deux composés avec des coefficients de corrélation (R^2) proches de 1 (0.999), ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} ont été calculées (Tableau IV.8). La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante [26]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT})$$
 (IV.9)

R: Constante des gaz parfaits

T : Température

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol 1⁻¹).

Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} , et de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir, obtenues par gravimétrie, courbes de polarisation et diagrammes d'impédance sont réunies dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des composés L et L' sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour différentes méthodes étudiées à 25 °C.

Méthodes	Gravimétrie			Tafel			Impédance		
ligands	R^2	K _{ads} .10 ⁻³ M ⁻¹	ΔG_{ads}° KJ/mol	R^2	K _{ads} .10 ⁻³ M ⁻¹	ΔG_{ads}° kJ/mol	R^2	K _{ads} .10 ⁻³ M ⁻¹	ΔG_{ads}° kJ/mol
L	0.8978	6.415	-31.69	0.9962	29.29	-35.46	0.9963	34.94	-35.89
L'	0.9989	36.17	-35.98	0.9928	18.04	-34.26	0.9995	66.71	-37.50

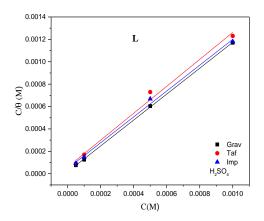
Il ressort clairement du tableau IV.8 que les valeurs élevées de K_{ads} et de ΔG°_{ads} pour les composés L et L' indiquent une forte adsorption des molécules des inhibiteurs sur la surface métallique.

Généralement, si la valeur de $\Delta G_{ads}^{\circ} \ge$ -20 kJ/mol cela indique que l'adsorption est due à des interactions électrostatiques entre le cation métallique et les molécules chargées de l'inhibiteur (physisorption), mais si $\Delta G_{ads}^{\circ} \le$ - 40 kJ/mol cela implique un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [27]. Dans la littérature, la valeur de ΔG_{ads}° comprise entre -20 kJ/mol et -40 kJ/mol reflète une adsorption mixte combinant physisorption et chimisorption [28, 29].

Dans ce travail, l'adsorption de nos produits est régie par la combinaison de la chimisorption et de la physisorption [30].

IV.1.1.4.b. Isotherme d'adsorption dans H₂SO₄

Comme nous avons procédé en milieu HCl, nous avons également testé différentes isothermes, à savoir Langmuir, Temkin et Frumkin à 25 °C (figures IV.16-IV.18), pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques dans le milieuH₂SO₄0.5M.



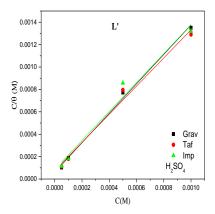
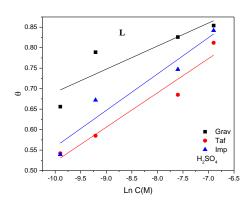


Figure.IV.16. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C.



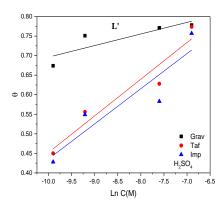
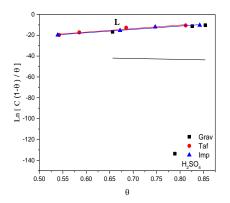


Figure.IV.17. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L'pour les trois méthodes à 25 °C.



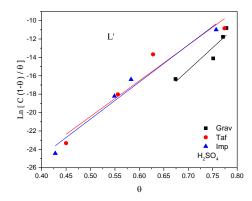


Figure.IV.18. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs L et L' pour les trois méthodes à 25 °C.

Les valeurs du coefficient R^2 des modèles d'adsorption des trois méthodes(les courbes de polarisation, les diagrammes d'impédance et la gravimétrie) sont regroupées dans le tableau IV.9

Tableau IV.9. Valeurs du coefficient R² des modèles d'adsorption de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs Let L'pour les trois méthodes à différentes concentrations à 25 °C.

Isothermes	Langmuir			Temkin		Frumkin			
Methodes	Grav	Taf	Imp	Grav	Taf	Imp	Grav	Taf	Imp
$R^2(L)$	0.9997	0.9884	0.9974	0.6974	0.9128	0.8973	0.4997	0.9140	0.9671
$R^2(L')$	0.9938	0.9817	0.9678	0.6195	0.8807	0.7680	0.8232	0.9110	0.9627

D'après ces résultats, on conclut que les courbes C_{inh}/θ en fonction de la concentration de L et L' sont linéaires, avec des valeurs de coefficients de corrélation comprises entre 0.99 et 1 pour les trois méthodes. Nous constatons qu'il y a une adsorption des composés sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M et que le meilleur ajustement est obtenu avec l'isotherme de Langmuir [4].

Le tableau IV.10 résume les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L et L' sur l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M à partir de l'isotherme de Langmuir.

L

L'

0.9997

0.9938

59.74

16.33

0.9974

0.9678

21.78

11.63

-34.73

-33.17

-34.10

-33.50

Impédance Méthodes Gravimétrie Tafel ΔG_{ads}° ΔG_{ads}° $K_{ads}.10^{-3}$ ΔG_{ads}° $K_{ads}.10^{-3}$ $K_{ads.}10^{-3}$ R^2 R^2 R^2 ligands M^{-1} M^{-1} M^{-1} KJ/mol KJ/mol KJ/mol

16.89

13.27

Tableau IV.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des composés L et L' sur l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5M pour différentes méthodes étudiées à 25 °C.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

0.9884

0.9817

-37.23

-34.01

Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées sont également comprises entre -40 kJ/mol et -20 kJ/mol, comme dans le milieu HCl, ce qui montre que ces inhibiteurs sont adsorbés à la fois chimiquement et physiquement sur la surface métallique [31].

IV.1.2. Effet de la température en milieu HCl et H₂SO₄ des composés L et L'

L'effet de la température sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl et H_2SO_4 ,en l'absence et en présence des inhibiteurs L et L', donne un aperçu du mécanisme possible de l'adsorption des inhibiteurs. Les expériences de polarisation ont été effectuées à des intervalles de 10 K dans la plage de température comprise entre 298 et 328 K.

IV.1.2.1. Effet de la température en milieu HCl des composés L et L'

Pour confirmer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques étudiés, nous avons effectué une étude en variant la température entre 298 et 328 K par des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

Cette étude détermine les énergies d'activation, les enthalpies et les entropies d'activation du processus de corrosion, ce qui fournit des informations sur le mécanisme d'inhibition.

Nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition des ligands L et L' à la concentration optimale de 10⁻³ M afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (Figure.IV.19).

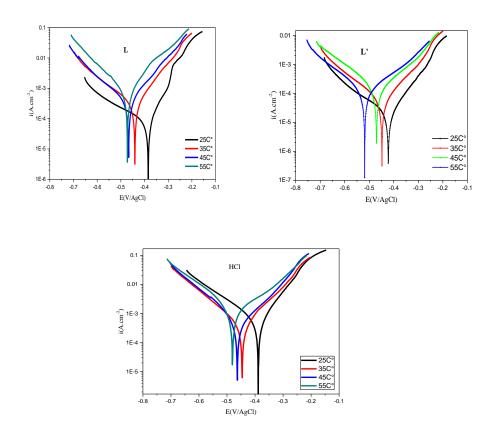


Figure.IV.19. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et en présence des composés L et L' à différentes températures.

Les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M, sans et avec10⁻³ M de L et L' en fonction de la température sont regroupés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 Men absence et en présence de 10⁻³ M des composés L et L' à différentes températures.

Ligands	<i>T</i> (K)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	b_a (mV.dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	$\eta_p \ (\%)$
	298	389	0.516	83.8	128.6	-
HCl	308	446	0.528	128.5	151.5	-
	318	463	0.566	167.9	105.6	-
	328	481	0.661	240.6	133.7	-
	298	384	0.073	63.5	219.9	85.85
L	308	441	0.084	110.7	192.9	84.09
	318	467	0.102	152.3	233.6	81.97
	328	472	0.146	114.8	146.9	77.91
	298	422	0.095	87.27	154.6	81.60
L',	308	448	0.197	137.6	179.2	62.59
	318	470	0.269	186.3	167	52.47
	328	518	0.417	204.7	121.3	36.91

En général, la densité de courant i_{corr} augmente avec l'accroissement de la température, qu'il y ait ou non des inhibiteurs dans la solution corrosive. Dans la solution corrosive seule HCl 1 M, la densité de courant i_{corr} augmente de manière régulière, ce qui confirme une dissolution métallique croissante. On remarque que l'efficacité inhibitrice en présence des inhibiteurs L et L' n'a pas beaucoup diminué avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'adsorption des molécules inhibitrices n'était pas complètement déplacée vers la désorption et qu'une couche protectrice d'inhibiteurs restait à la surface [4].

L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur de la désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés étudiés. [32, 33].

IV.1.2.2. Effet de la température en milieu H₂SO₄ des ligands L et L'

Comme nous l'avons vu précédemment, en appliquant les mêmes conditions pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés L et L' en milieu H₂SO₄ 0.5 M. nous avons effectué une étude à différentes températures

(25, 35, 45 et 55 °C) à l'aide de mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

La figure.IV.20 représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0.5 M en l'absence et en présence de 10^{-3} M de L et L' à 25, 35, 45 et 55 °C.

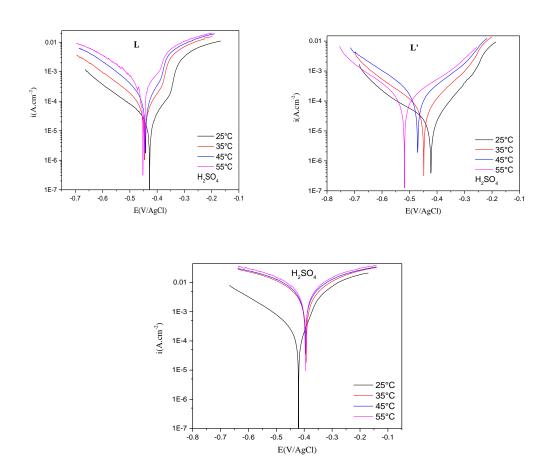


Figure.IV.20. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence des composés L et L' à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices et les paramètres électrochimiques obtenus par potentiométrie de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence de $10^{-3}M$ des ligands L et L' à différentes températures sont rassemblées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence de 10⁻³ M des ligands L et L'à différentes températures.

Ligands	<i>T</i> (K)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	b_a (mV.dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	$\eta_p \ (\%)$
	298	421	0.989	65.4	139.2	-
H ₂ SO ₄	308	393	9.22	19.66	35.01	-
	318	396	11.4	42.08	50.01	-
	328	394	14.3	18.23	61.91	-
	298	428	0.191	108.8	180.3	80.68
L	308	445	0.461	98.75	147.5	95.00
	318	443	0.903	100.7	140.2	92.07
	328	451	0.988	95.4	122.2	93.09
	298	413	0.230	37.8	148.8	76.74
L,	308	454	0.522	112.4	153.6	94.33
	318	428	0.824	102.3	214.1	92.77
	328	411	0.976	61.26	77.35	93.17

L'efficacité inhibitrice est globalement quasi-indépendante de la température. Notons que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un effet sur les taux d'inhibition

On constate que les densités de courant augmentent avec l'augmentation de la température. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace vers des valeurs négatives pour les deux ligands L et L' tandis qu'il se déplace vers des valeurs positives pour H_2SO_4 . On note également que les pentes anodiques et cathodiques (b_a et b_c) varient en fonction de la température. Les branches de Tafel cathodiques et anodiques sont parallèles, ce qui montre qu'il s'agit du même mécanisme pour la réduction du proton à la surface de l'acier et la dissolution de ce dernier. Ces résultats corroborent ceux de la littérature [34]. À une température de 35 °C, les composés L et L' présentent une bonne efficacité de 95 % et 94.33 % respectivement. Au-delà de cette température, on remarque une légère diminution de l'efficacité [35-38].

Ce comportement est probablement dû à la stabilité très élevée de la couche de ligands adsorbés sur la surface de l'acier.

IV.1.2.3. Paramètres d'activation de L et L' en milieu HCl et H₂SO₄

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence de 10⁻³ M des inhibiteurs L et L'.

IV.1.2.3.1. Paramètres d'activation de L et L'en milieu HCl 1 M

Les paramètres d'activation cinétique pour la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1 M avec et sans les inhibiteurs L et L', tels que l'énergie (E_a) et le facteur pré-exponentiel (K), peuvent être évalués à partir de l'effet de la température à l'aide de l'équation d'Arrhenius (IV.10) [39].

$$i_{corr} = Kexp(\frac{-E_a}{RT})$$
 (IV.10)

Les propriétés thermodynamiques de la réaction de corrosion, telles que l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a), ont été calculées à l'aide de l'équation d'Arrhenius suivante [40]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} exp\left(\frac{\Delta S_a^{\circ}}{R}\right) exp\left(-\frac{\Delta H_a^{\circ}}{RT}\right)$$
 (IV.11)

où:

icorr: Densité de courant de la corrosion

K: Constante d'Arrhenius

R: Constante du gaz

T: Température

N: Nombre d'Avogadro (6,02252.10²³ mol⁻¹)

h: Constante de Plank (6,626176.10⁻³⁴ Js)

La figure.IV.21 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température « $\ln i_{corr} = f(1/T)$ ». Celle-ci est une droite de pente égale à E_a/R et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K$.

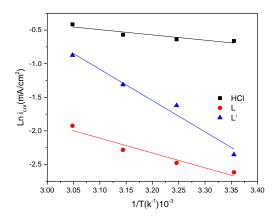


Figure.IV.21. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10⁻³ M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures.

La figure.IV.22 montre les tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température (1/T) en l'absence et en présence des ligands L et L' pour une gamme de températures de (298-328 K).

Les valeurs de ΔH_a et ΔS_a ont été calculées à partir des droites dont la pente est égale à $-\Delta H_a/R$ et l'ordonnée à l'origine Ln $R/Nh + \Delta S_a/R$ (Figure.IV.22).

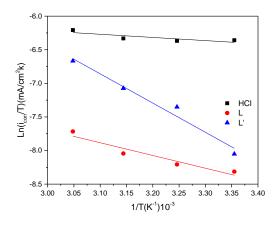


Figure.IV.22. Tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de 1/T en absence et en présence de 10^{-3} M des ligands L et L' dans HCl 1 M à différentes températures.

Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir des équations et des droites d'Arrhenius (Figures.IV.21 et IV.22) sont résumés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la surface de l'acier au carbone X48.

Milieux	E _a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
HCl 1 M	6.50	3.90	-237.40
HCl 1 M + L 10 ⁻³ M	18.33	15.73	-214.12
HCl 1 M + L' 10 ⁻³ M	38.72	36.17	-142.59

Il a été rapporté dans la littérature que les inhibiteurs s'adsorbent sur la surface du métal par des liaisons électrostatiques (physisorption) lorsque leur énergie d'activation est supérieure à celle de la solution à blanc ($Ea_{inh} > Ea^{\circ}$) et par des fortes liaisons (chimisorption) lorsque leur énergie d'activation est inférieure à celle de la solution à blanc ($E_{ainh} < Ea^{\circ}$) [41, 42].

L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation en présence de ligands implique que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier est due à des liaisons électrostatiques (physisorbées à la surface de l'électrode) [4], et que la dissolution de l'acier au carbone a été diminuée en raison de la formation d'une barrière par l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface métallique [43], suggérant la formation d'un film multicouche.

Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent le caractère endothermique du processus de dissolution de l'acier [44].

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a signifient que le désordre est réduit lorsque les réactifs sont convertis en complexe fer-molécule activée en solution [45,46].

IV.1.2.3.2. Paramètres d'activation de L et L' dans H₂SO₄ 0.5 M

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction de corrosion, tels que E_a , ΔS_a et ΔH_a , nous avons suivi les mêmes étapes que celles utilisées avec HCl. Nous avons utilisé l'équation d'Arrhenius et la formulation alternative pour représenter la dépendance de la vitesse de corrosion par rapport à la température.

Les figures.IV.23 et IV.24 illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température ou diagrammes d'Arrhenius pour une plage de température variant de 298 K à 328 K.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques E_a , ΔH_a et ΔS_a pour l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M en présence de L et L' avec des concentrations 10^{-3} M sont résumées dans le tableau IV.14.

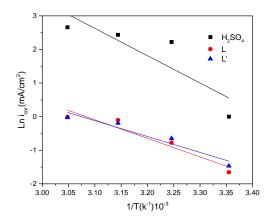


Figure IV.23. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-3} M des ligands L et L' dans H_2SO_4 0.5 M à différentes températures.

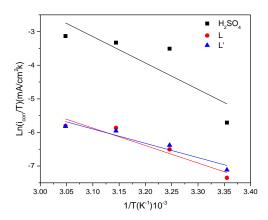


Figure IV.24. Tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de 1/T en absence et en présence de 10^{-3} M des ligands L et L' dans H_2SO_4 0.5 M à différentes températures.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques E_a , ΔH_a et ΔS_a pour l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M en présence de L et L' avec des concentrations 10^{-3} M sont résumées dans le tableau IV.14.

 $H_2SO_4 0.5 M + L 10^{-3} M$

 $H_2SO_4 0.5 M + L' 10^{-3} M$

-241.00

-231.45

 Milieux
 E_a (kJ/mol)
 ΔH_a (kJ/mol)
 ΔS_a (J/mol.K)

 $H_2SO_4 0.5 M$ 67.66
 65.21
 -263.00

45.92

39.27

43.32

35.43

Tableau IV.14. Caractéristiques thermodynamiques des ligands L et L' sur la surface de l'acier au carbone X48.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les valeurs d'énergie d'activation pour les deux inhibiteurs dans H_2SO_4 sont inférieures à celles de la solution à blanc. On peut donc en déduire que ces bases de Schiff (L et L') sont chimisorbées [47,48]. Par conséquent moins de sites sont disponibles pour le processus de corrosion. La diminution de E_a est également attribuée à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte vers la partie couverte de la surface métallique [49, 50].

Les résultats de cette étude confirment que la présence de deux ou plusieurs hétéroatomes ou groupes polaires, ainsi que les électrons π dans les anneaux aromatiques, renforce le caractère inhibiteur. De plus, la planéité d'une molécule offre une très bonne protection, car elle couvre une plus grande surface d'acier. Nous constatons une bonne concordance de nos résultats avec la littérature [29].

IV.1.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption de L et L' en milieu HCl et H₂SO₄

IV.1.2.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de L et L' dans HCl

Dans cette partie on détermine les paramètres thermodynamiques d'adsorption $(K_{ads}, \Delta G_{ads}^{\circ}, \Delta H_{ads}^{\circ}$ et $\Delta S_{ads}^{\circ})$ à la concentration optimale de 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:

$$K_{ads} = \frac{1}{c} \times \frac{\theta}{1 - \theta} \tag{IV.12}$$

La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante [51]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right)$$
 (IV.13)

R: Constante des gaz parfaits

T: Température

55,5: Concentration de l'eau en solution (mole. 1⁻¹).

La variation de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) en fonction de la température (Figure.IV.25) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}°) en utilisant l'équation(IV.22) de Gibbs-Helmholtz [52]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \qquad (IV.14)$$

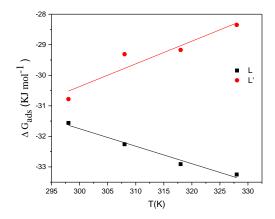


Figure.IV.25. Variation de ΔG^{o}_{ads} en fonction de la température dans HCl.

Le tableau IV.15 résume les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L et L' sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures.

Tableau IV.15. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures.

Ligands	<i>T</i> (K)	$K_{ads}.10^{-3}$ (M ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{ads}^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{ads}^{\circ}(J/\text{mol.K})$
	298	6.067	31.56		
L	308	5.285	32.26	-14.59	-57.2
	318	4.546	32.91		
	328	3.526	33.25		
	298	4.437	30.78		
L'	308	1.670	29.31	-52.65	-74.3
	318	1104	29.17		
	328	0.585	28.35		

Il est rapporté dans la littérature qu'une valeur positive de ΔG_{ads}° implique un processus d'adsorption endothermique qui se classe en tant qu'adsorption chimique, tandis que le signe négatif de ΔG_{ads}° indique quant à lui un processus exothermique qui peut être une chimisorption, une physisorption ou les deux [53, 54].

L'adsorption des molécules d'inhibiteurs dans la solution aqueuse est supposée être un processus de quasi-substitution entre les inhibiteurs organiques en phase solution et les molécules d'eau à la surface du métal. Les valeurs de (ΔG_{ads}°) calculées, comprises entre -28.38 à -33.25 KJ/mol, prouvent l'adsorption mixte de L et L'avec une physisorption préférentielle [55, 56].

Les valeurs de ΔH_{ads}° sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique, et les valeurs négatives de l'entropie (ΔS_{ads}°) montrent que le complexe activé présente une étape d'association plutôt qu'une étape de dissociation, ce qui signifie qu'une diminution du désordre a lieu en passant des réactifs au complexe activé [57-59].

IV.1.2.4.1. Paramètres thermodynamique d'adsorption de L et L' dans H_2SO_4 0.5 M

Pour déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption dans H_2SO_4 0.5 M tels que l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° on trace la variation de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température (Figure.IV.25).

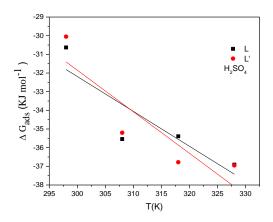


Figure.IV.26. Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température dans H_2SO_4 .

Le tableau IV.16 résume les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L et L' à C = 10^{-3} M sur l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5 M à différentes températures.

Tableau IV.16. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0,5 M à différentes températures.

Ligands	T	$K_{ads}.10^{-3}$	- ΔG_{ads}°	$\Delta H_{ads}^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{ads}^{\circ}(J/\text{mol.K})$
	(K)	(\mathbf{M}^{-1})	(kJ/mol)		
	298	4.175	30.63		
L	308	19.00	35.54	23.88	186.9
	318	11.61	35.39		
	328	13.40	36.91		
	298	3.299	30.05		
L'	308	16.63	35.20	34.99	222.8
	318	12.83	36.78		
	328	16.64	36.95		

Dans ce cas, il a été constaté que les valeurs calculées de ΔG_{ads}° calculées sont plus proches de -40 kJ mol⁻¹. Cela montre que ces inhibiteurs sont adsorbés chimiquement sur la surface d'acier au carbone X48 dans une solution de H_2SO_4 0.5 M. Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique dans H_2SO_4 0.5 M. ΔH_{ads}° prend des valeurs positives pour les deux composés Let L'. Cela suggère que l'adsorption est chimique et que la dissolution de l'acier au carbone est endothermique [60].

Les valeurs positives de ΔS_{ads}° indiquent que l'adsorption des ligands base de Schiff sur la surface métallique est thermodynamiquement favorable, accompagnée d'une augmentation du désordre dans le système. Cela peut également suggérer une efficacité accrue en tant qu'inhibiteur de corrosion [61].

IV.1.3. Analyse de la surface

Dans le but d'évaluer la morphologie de la surface de l'acier afin de prouver si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à sa surface, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (MFA).

IV.1.3.1. Etude de la surface de l'acier au carbone par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'aspect morphologique des surfaces d'acier au carbone en l'absence et en présence d'inhibiteur L a été étudié par microscopie électronique à balayage (MEB). La surface polie et brillante de l'acier au carbone ne présente pas de corrosion (figure.IV.27). Les images MEB de la surface de l'acier au carbone après 24 heures d'immersion à 25 °C dans les deux milieux agressifs HCl et H₂SO₄ seul (figure IV.27) montrent clairement que l'attaque directe sur la surface de l'acier au carbone par les ions agressifs des acides a provoqué une corrosion de l'acier en l'absence d'inhibiteur [62]. Par contre, en présence de l'inhibiteur, nous constatons sur les images de la surface de l'acier après 24 heures d'immersion en deux milieux HCl 1M et H₂SO₄ à 25 °C en présence de 10⁻³ M de L (figure IV.27) que la surface est recouverte d'un produit en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cela confirme que les dommages sur la surface métallique sont apparemment réduits et que la surface est plus lisse et contient moins de piqûres. Cela prouve que l'inhibiteur (L)

protège la surface de l'acier de telle sorte que le métal ne soit pas exposé à une attaque directe par des ions acides **[62]**. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier. En présence d'inhibiteur, le dépôt dans HCl semble être plus homogène que celle dans H₂SO₄, et il ressort clairement que l'action du ligand L est plus forte dans HCl 1M, que dans H₂SO₄0.5 M.

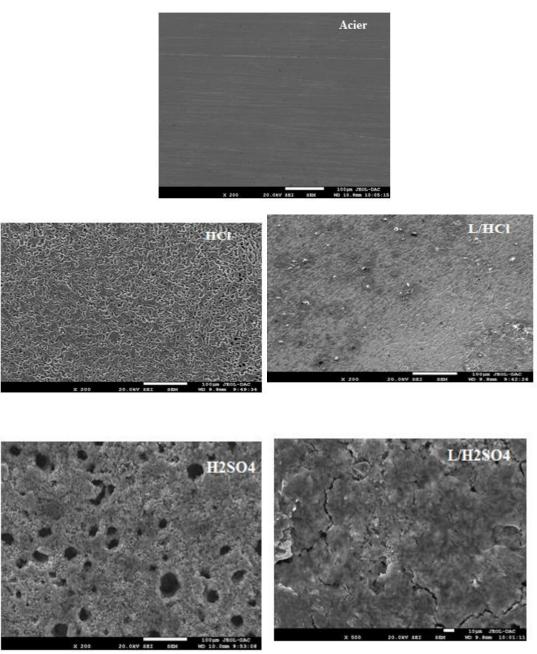


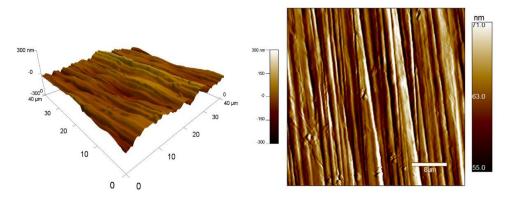
Figure.IV.27. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence de 10⁻³ M de L

IV.1.3.2. Microscopie à force atomique (MFA)

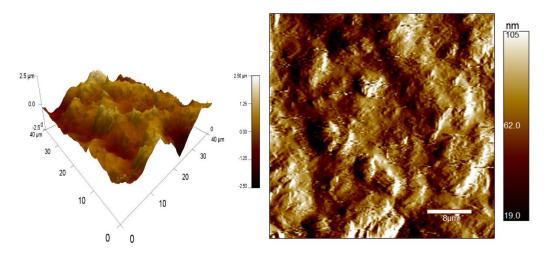
La microscopie à force atomique (MFA) est devenue un choix récent pour étudier la morphologie de surface aux niveaux nano et micro. La MFA est une technique puissante permettant d'étudier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion sur l'interface métal/solution. La rugosité de surface est l'un des paramètres topographiques les plus importants qui peut être tiré de l'analyse des informations obtenues par MFA.

IV.1.3.2.1.Microscopie à force atomique dans HCl 1M

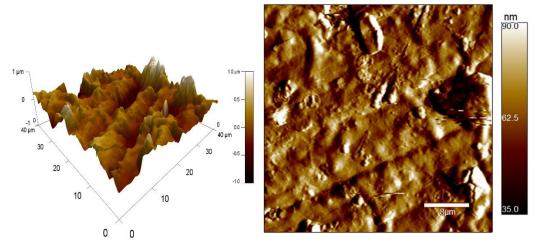
Des photographies de la surface des échantillons en acier au carbone ont été réalisées après leur plongée dans une solution HCl 1 M, sans et avec l'ajout de 10⁻³ M des inhibiteurs L et L' à température ambiante (figure IV.28).



(a) Avant l'immersion dans HCl 1 M



(b) Après 24 h d'immersion dans HCl 1M



(c) En présence de L

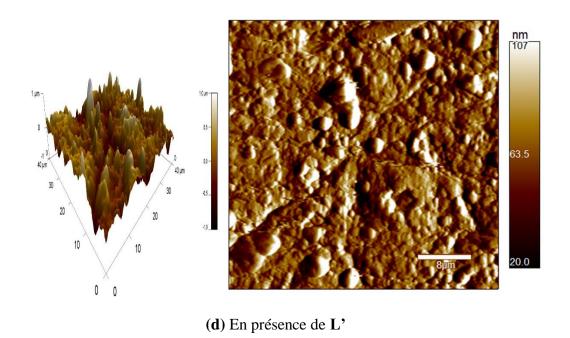


Figure.IV.28. Image MFA illustrée en 3D (à gauche) et 2D (à droite) de la surface de l'acier au carbone avant et après 24h d'immersion dans HCl 1 M en absence et en présence de 10⁻³ M des inhibiteurs étudiés.

Les valeurs des rugosités moyennes de surface (RMS) des échantillons traités sont récapitulées dans le tableau IV.17.

Tableau IV.17. Données MFA de rugosités des surfaces de l'acier au carbone en milieu HCl 1M, en absence et en présence de L et L' à 25 °C.

Échantillons	Milieu électrolytique	Rugosité (nm)
Acier au carbone polis	Avant l'immersion	37.38
	HCl 1 M	510.89
Acier au carbone polis	HCl 1 M + 10 ⁻³ M de L	233.35
	HCl 1 M + 10 ⁻³ M de L'	244.25

Les résultats présentés dans le tableau IV.17 montrent que la valeur de la rugosité calculée pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence d'inhibiteurs (510.89 nm) est très supérieure à celle de l'acier au carbone poli avant l'immersion (37.38 nm), cela confirme l'attaque de la surface de l'acier par le milieu électrolytique. Cependant, en présence d'inhibiteurs L et L' dans la solution, la rugosité a été réduite à 233.35 nm en présence de L et à 244.25 nm en présence de L' indiquant que les molécules de nos produits étudiés sont adsorbées sur la surface de l'acier au carbone et réduisent la vitesse de corrosion du métal. Dans ce cas, on peut conclure que la rugosité en présence de L est inférieure à celle de L', ce qui confirme les résultats de l'étude gravimétrique et électrochimique.

IV.1.3.2.2.Microscopie à force atomique dans H₂SO₄ 0.5 M

Les morphologies de surface des spécimens en acier au carbone avant et après 24 heures d'immersion dans des solutions H₂SO₄ 0.5 M à 25 °C en absence et en présence de 10⁻³ M des inhibiteurs étudiés ont été examinées et visualisées par microscopie à force atomique (MFA). Les images MFA obtenues sont présentées dans la Figure IV.29.

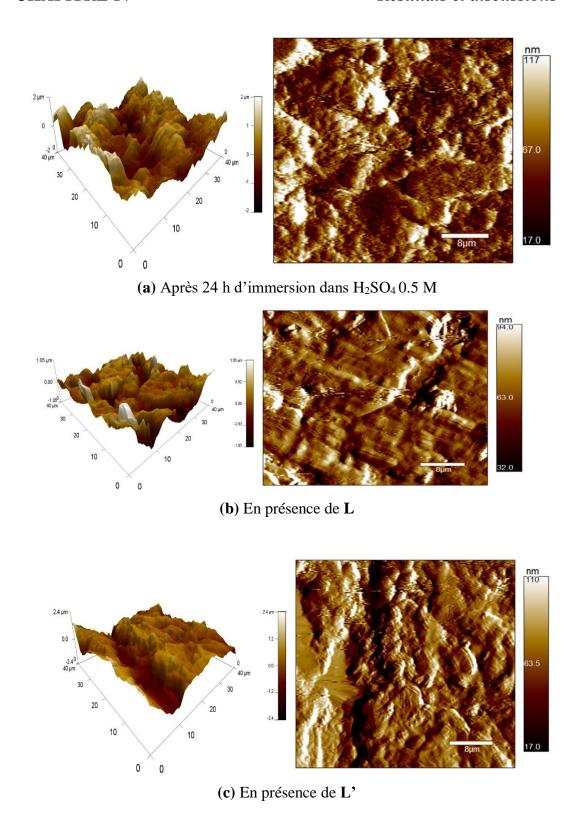


Figure.IV.29. Image MFA illustrée en 3D (à gauche) et en 2D (à droite) de la surface de l'acier au carbone avant et après 24 h d'immersion dans $H_2SO_4\,0.5\,M$, en absence et en présence de $10^{-3}\,M$ des inhibiteurs étudiés.

Les valeurs de la rugosité moyenne déterminées sont regroupées dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18. Données MFA de rugosités des surf aces de l'acier au carbone en milieu H₂SO₄0.5 M en absence et en présence de L et L' à 25 °C.

Échantillons	Milieu électrolytique	Rugosité (nm)
Acier au carbone polis	Avant l'immersion	37.38
	H ₂ SO ₄ 0.5 M	571.47
Acier au carbone polis	$H_2SO_4 0.5 M + 10^{-3} M de L$	263.46
	$H_2SO_4 0.5 M + 10^{-3} M de L'$	438.78

La rugosité moyenne calculée pour l'acier au carbone poli après l'immersion dans une solution H₂SO₄ 0.5 M, en l'absence des inhibiteurs étudiés, est égale à 571.47 nm (Figure.IV.28 (a)). Cette valeur élevée de la rugosité moyenne obtenue dans la solution H₂SO₄ 0.5 M est due à une forte attaque par le milieu agressif. Cependant, en présence de 10⁻³ M des inhibiteurs étudiés, la rugosité moyenne calculée de la surface de l'acier au carbone a été significativement diminué à 263.46 nm pour L et 438.78 nm pour L' (Figures.IV.28 (b), (c)); ceci confirme la formation d'une couche protectrice sur la surface du fer par les molécules inhibitrices étudiées.

La rugosité en présence de L est inférieure à celle de L' dans les deux milieux. Ces résultats ont été corrélés avec la perte de poids, les études de polarisation et les mesures EIS.

IV.1.4. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone des complexes de LCo et LNi dans les milieux acides

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont accordé une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, en vue de les appliquer à différents domaines de la chimie, tels que: la chimie analytique, la catalyse, l'industrie pharmaceutique, l'activité biologique et la corrosion. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle du laboratoire, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, Elles font partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

Dans cette partie, nous présenterons l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone des complexes synthétisés LCo et LNi dans le HCl 1 M selon les mêmes conditions et méthodes utilisées pour les ligands bases de Schiff étudiés précédemment.

IV.1.4.1. Etude gravimétrique du complexe LNi en milieu HCl 1 M

Les mesures de la perte de poids ont été réalisées sur des échantillons d'acier au carbone immergés pendant 24 heures dans le milieu HCl 1 M, en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteurs LNi. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.19.

Tableau IV.19. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations de LNi après 24 heures d'immersion dans une solution HCl 1 M obtenus par gravimétrie à 25 °C.

Composé	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	$\eta_{\scriptscriptstyle W}(\%)$
	Blanc	0.4707	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.3839	18.44
LNi	10 ⁻⁴	0.3715	21.07
LINI	5 x 10 ⁻⁴	0.1485	68.45
	10-3	0.0899	80.90
	2,5 x10 ⁻³	0.0294	93.75

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que:

La vitesse de corrosion (W_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur (figure.IV.30), et atteint une valeur maximale de 93.75% à une concentration optimales de 2.5×10^{-3} M du complexe de nickel.

Ce comportement peut être expliqué par l'adsorption du composé sur la surface de l'acier au carbone.

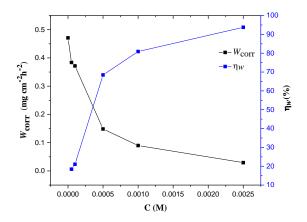


Figure.IV.30. Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du complexe LNi dans HCl 1 M

IV.1.4.1.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis du complexes LNi

Afin de prouver l'existence de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone, une étude spectrophotométrique a été réalisée. Le spectre d'absorption obtenu en milieu HCl 1 M contenant 5.10⁻⁴ M de LNi avant et après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone à température ambiante est présenté sur la figure.IV.31.

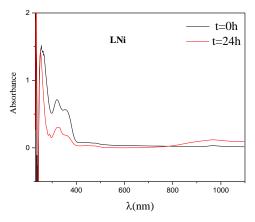


Figure.IV.31. Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de HCl 1 M contenant 5.10⁻⁵ M de LNi avant et après immersion de l'acier

Les spectres d'absorption obtenus d'une solution contenant 5.10⁻⁵ M du complexe LNi en milieu HCl 1 M avant et après immersion de l'acier au carbone montrent trois bandes d'absorption situées à 258, 322 et 358 nm. La première bande

est attribuée à la transition $\pi \to \pi^*$ du noyau aromatique, tandis que la deuxième et la troisième bande correspondent à la transition $n \to \pi^*$.

Après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone, on observe que les bandes d'absorption ($n \to \pi^*$) se sont déplacées de 322 à 325 nm et que la bande à 358 nm a déplacé à 363 nm avec une diminution d'absorbance. À 952 nm, une absorbance apparaît. Ceci confirme la formation d'une couche de complexe sur la surface de l'acier.

IV.1.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique des complexes LNi et LCo en milieu HCl 1 M

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été réalisée afin de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

Les diagrammes de Nyquist et les représentations de Bode de l'acier immergé dans des solutions acides, avant et après l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs des complexes LCo et LNi, sont présentés dans les figures IV.32 et IV.33.

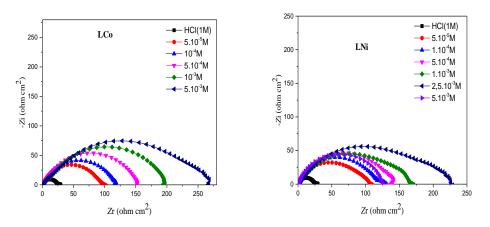


Figure.IV.32. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution dans la solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs LCo et LNi à 25 °C.

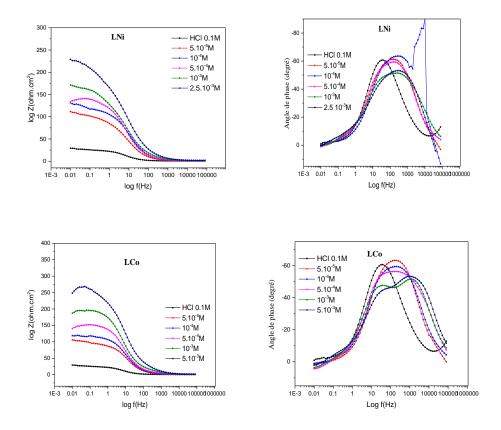


Figure.IV.33. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone dans le HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs LNi et LCo à 25 °C.

D'après les diagrammes d'impédance nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que les valeurs de l'impédance obtenues en absence des complexes sont plus faibles que celles obtenues en leur présence. Ces résultats traduisent l'influence de ces complexes sur le processus à l'interface acier/milieu acide.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations des complexes LNi et LCo dans le milieu HCl 1 M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le tableau IV.20.

Tableau IV.20. Paramètres d'impédances relatifs à la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des différentes concentrations des complexes LNi et LCo à 25 °C.

Composés	Concentrations (M)	R_s $(\Omega \text{ cm}^2)$	R_{tc} $(\Omega~{ m cm}^2)$	C_{dc} ($\mu \text{F cm}^{-2}$)	η_z (%)
	Blanc	0.49	25.79	1232.74	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.73	100.5	250.69	74.33
LNi	10-4	0.38	118.1	169.61	78.16
	5 x 10 ⁻⁴	1.03	138.1	230.12	81.32
	10-3	1.18	164.2	193.54	84.29
	2.5 x10 ⁻³	1.77	205.8	122.42	87.47
	5 x 10 ⁻³	0.67	126.5	199.48	79.61
	Blanc	0.49	25.79	1232.74	-
	5 x 10 ⁻⁵	0.72	96.50	207.58	73.27
LCo	10-4	0.89	117.6	170.34	78.07
	5 x 10 ⁻⁴	0.71	154.5	205.69	83.30
	10-3	1.08	203.0	198.68	87.29
	5 x 10 ⁻³	1.14	261.9	96.20	90.15

Il est clair que l'addition d'inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} . Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice due au recouvrement important de la surface métallique par les fortes liaisons des molécules inhibitrices [30].

En général, la capacité de double couche C_{dc} en présence d'inhibiteur diminue par rapport à celle de la solution sans inhibiteur. Cette diminution peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [63].

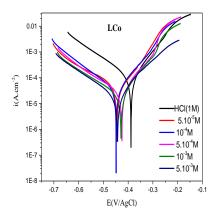
L'efficacité inhibitrice (η_z %) augmente avec l'élévation de la concentration en inhibiteurs, atteignant une valeur maximale de 90.15 % pour le complexe LCo à une concentration de 5x10⁻³ M. Cependant, dans le cas du complexe LNi, l'efficacité est de 87.47 % à une concentration optimale de 2.5x10⁻³ M.

Par contre, à une concentration de $5x10^{-3}$ M, l'efficacité diminue pour atteindre une valeur de 79.61 %. Cela montre que la meilleure valeur de l'efficacité se situe à une concentration de $2.5x10^{-3}$ M pour le complexe LNi.

Ces résultats confirment que les composés testés sont efficaces pour lutter contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique [64].

IV.1.4.3. Courbes de polarisation des complexes LCo et LNi en milieu HCl

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier au carbone en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations des complexes LCo et LNi sont présentées dans la figure.IV.34 ci-dessous. Elles ont été obtenues après 30 minutes d'immersion à une température de 25 °C.



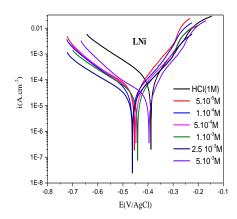


Figure.IV.34. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs LCo et LNi.

Le tableau IV.21 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.

Tableau IV.21. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M obtenus par les courbes de polarisation avant et après l'addition de différentes concentrations des composés LCo et LNi à 25 °C.

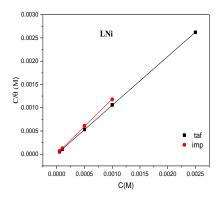
Composés	Concentration (M)	-E _{corr} (mV/AgCl)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$\eta_p \ (\%)$
	Blanc	389	0.516	83.8	128.6	-
	5 x 10 ⁻⁵	454	0.044	86.1	151.7	91.47
T NT	10 ⁻⁴	462	0.036	95.9	137.6	93.02
LNi	5 x 10 ⁻⁴	448	0.032	96.2	147.5	93.79
	10-3	441	0.030	98.5	167.7	94.18
	2.5 x 10 ⁻³	462	0.024	107.1	170.2	95.34
	5 x 10 ⁻³	396	0.136	72.1	166.4	73.64
	blanc	389	0.516	83.8	128.6	-
	5 x 10 ⁻⁵	445	0.205	327.5	1054.5	60.27
LCo	10 ⁻⁴	448	0.060	12.6	217.4	88.35
	5 x 10 ⁻⁴	426	0,037	09.3	216.2	92.80
	10 ⁻³	429	0.026	90.1	197.5	94.86
	5 x10 ⁻³	443	0.022	102.3	171.4	95.73

De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration des complexes LCo et LNi, les valeurs de potentiel de corrosion se déplacent vers des valeurs négatives, et que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs [65, 66].

Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que ce dernier réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

IV.1.4.4.Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse selon laquelle l'action de l'inhibiteur repose sur un mécanisme d'adsorption par simple dépôt à la surface du métal de ces complexes, on a supposé que l'adsorption des inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure IV.35).



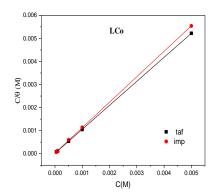


Figure.IV.35. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence des complexes LNi et LCo pour les deux méthodes à 25 °C.

La variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur C_{inh} est linéaire à partir des courbes de polarisation à 25 °C (Figure IV.34). Cela indique que l'adsorption des deux complexes sur la surface de l'acier en milieu HCl 1 M suit l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1 pour les deux méthodes. Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} et de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau IV.22.

Tableau IV.22. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des complexes LNi et LCo sur l'acier au carbone dans HCl 1 M pour les deux méthodes étudiées à 25 °C.

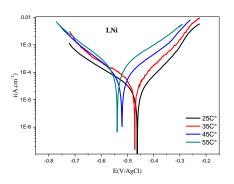
Méthodes	Tafel		Impédance		e	
composés	R^2	$K_{ads}.10^{-3}$ M ⁻¹	ΔG_{ads}° KJ/mol	R^2	$K_{ads}.10^{-3}$ M ⁻¹	ΔG_{ads}° KJ/mol
LNi	0.9999	168.13	-39.79	0.9995	74.71	-37.78
LCo	0.9999	57.15	-37.12	0.9999	35.47	-35.94

Les valeurs de ΔG_{ads} obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption dans la solution corrosive (HCl 1 M) indiquent que ces complexes sont adsorbés par

l'intermédiaire du mécanisme de physisorption, avec une tendance à la chimisorption sur la surface de l'acier. Ces valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent que les deux complexes sont fortement adsorbés à la surface du métal [30].

IV.1.4.5. Effet de la température des complexes LNi et LCo

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir d'inhibition de nos complexes organiques étudiés LNi et LCo, nous avons effectué une étude à l'aide de mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique, dans une gamme de températures comprise entre 25 et 55 °C, après 30 minutes d'immersion dans HCl 1 M (Figure.IV.36).



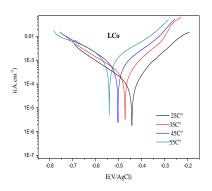


Figure.IV.36. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence des complexes LNi et LCo à différentes températures.

La figure.IV.36 montre que les valeurs des densités de courant augmentent avec l'augmentation de la température de 25 à 55 °C en présence d'inhibiteurs dans la solution. L'évolution des courants de corrosion présente une croissance régulière, ce qui confirme une dissolution métallique croissante avec la température (Tableau IV.23).

L'efficacité inhibitrice (η_p %) diminue car l'augmentation de la température provoque la désorption des complexes sur la surface de l'acier au carbone.

Tableau IV.23. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de LNi et LCo à différentes températures.

Ligands	<i>T</i> (K)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	b_a (mV.dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	$\eta_p \ (\%)$
	298	389	0.516	83.8	128.6	-
HCl	308	446	0.528	128.5	151.5	-
	318	463	0,566	167.9	105.6	-
	328	481	0.661	240.6	133.7	-
	298	462	0.024	107.1	170.2	95.34
LNi	308	472	0.053	133.9	207.3	89.96
$2.5 \times 10^{-3} M$	318	521	0.075	167.8	157.8	86.74
	328	539	0.149	176.9	166.2	77.45
	298	443	0.022	102.3	171.4	95.73
LCo	308	473	0.073	129.5	220.4	86.13
5 x 10 ⁻³ M	318	503	0.136	163.3	193.3	75.97
	328	541	0.301	211.1	257.9	54.46

À partir de ce tableau, on peut voir que, dans le domaine de température étudié (298 à 328 K), l'efficacité de la corrosion diminue lorsque la température augmente. Ceci pourrait s'expliquer par les procédés d'adsorption/désorption de nos complexes, qui dépendent de la température. La diminution de l'efficacité de la corrosion en fonction de la température est interprétée comme un changement de la nature du mode d'adsorption [32, 33].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du LNi et du LCo qui donnent ce processus de protection, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) en traçant les figures IV.37 et IV.38 à différentes températures en absence et en présence de 2.5 x 10^{-3} M de LNi et de 5 x 10^{-3} M de LCo.

L'énergie d'activation apparente du processus de corrosion (E_a) est obtenue à partir de l'équation d'Arrhenius (IV.10) alors que l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et

l'entropie d'activation (ΔS_a) sont déterminées à l'aide de l'équation d'état de transition (IV.11). Ces derniers paramètres sont résumés dans le tableau IV.24.

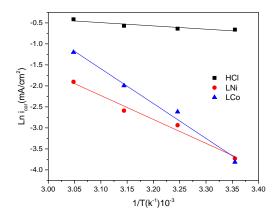


Figure.IV.37. Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 2.5 x 10⁻³ M de LNi et de 5 x 10⁻³ M de LCo dans HCl 1 M à différentes températures.

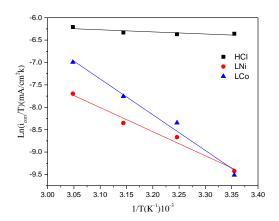


Figure.IV.38. Tracés de Ln (i_{corr}/T) en fonction de 1/T en absence et en présence de $2.5 \times 10^{-3} \, \text{M}$ de LNi et de $5 \times 10^{-3} \, \text{M}$ de LCo dans HCl 1 M à différentes températures.

Tableau IV.24. Caractéristiques thermodynamiques des complexes LNi et LCo sur la surface de l'acier au carbone.

Milieux	E _a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
HCl 1 M	6.50	3.90	-237.40
HCl 1 M + LNi 2.5 x 10 ⁻³ M	47.39	44.79	-124.07
HCl 1 M + LCo 5 x 10 ⁻³ M	69.04	66.44	-53.01

L'inspection des données figurant au tableau IV.24 a montré que la valeur de E_a est supérieure en présence des deux complexes par rapport à leur absence. Cela indique une hausse de la barrière d'énergie pour la réaction de corrosion, sans modification du mécanisme de dissolution. Ces inhibiteurs ont alors physisorbé à la surface de l'acier.

Les valeurs positives de ΔH_a indiquent que le processus de dissolution de l'acier est endothermique. Les valeurs thermodynamiques obtenues pour l'entropie d'activation représentent la somme algébrique de l'adsorption des molécules organiques (soluté) et de la désorption des molécules d'eau (solvant). Ainsi, l'augmentation de l'entropie est attribuée à une élévation de l'entropie du solvant. Des valeurs négatives de l'entropie signifient qu'il y a une diminution du désordre lorsque l'on passe des réactifs à l'interface complexe métal/solution.

Le tracé de (ΔG_{ads}°) en fonction de la température (T) (Figure IV.39) permet de déterminer (ΔH_{ads}°) et (ΔS_{ads}°) selon l'équation de Gibbs-Helmholtz (IV.14).

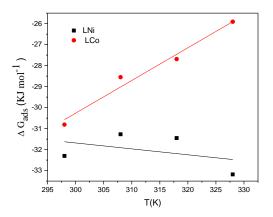


Figure.IV.39. Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température des complexes LNi et LCo sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures.

Le tableau IV.25 regroupe les paramètres thermodynamiques obtenus pour les complexes LNi et LCo sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures.

.

Tableau IV.25. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes températures.

complexes	T	K _{ads} .10 ⁻³	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$	ΔH_{ads}°	ΔS_{ads}°
	(K)	(M ⁻¹)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)
	298	8.183	32.30		
LNi	308	3.584	31.27	-23.22	28.20
	318	2.616	31.45		
	328	1.373	33.18		
	298	4.483	30,81		
LCo	308	1.214	28.55	-76.94	-155.6
	318	0.632	27.69		
	328	0.239	25.91		

À partir du Tableau IV.25, nous avons observé que les valeurs de ΔH_{ads}° sont négatives, ce qui indique que le processus d'adsorption des inhibiteurs LNi et LCo sur la surface de l'acier au carbone est une réaction exothermique [67]. Alors que la valeur positive de ΔS_{ads}° dans le complexe de nickel est dû à l'adsorption du complexe sur la surface métallique [60].

Les valeurs négatives de l'entropie (ΔS_{ads}°) dans le complexe LCo indiquent une diminution du caractère aléatoire lors du passage du réactif à l'adsorbé [68].

IV.1.4.6. Comparaison entre le ligand L et ses complexes LNi et LCo dans HCl 1 M

Pour comparer les propriétés électrochimiques des inhibiteurs L et de leurs complexes LNi et LCo dans HCl 1 M, nous avons regroupé dans le tableau IV.26 les valeurs des principaux paramètres électrochimiques, notamment l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) et l'efficacité inhibitrice (η_p).

-37.12

 Composés
 $\eta_p(\%)$ $\Delta G_{ads}^{\circ}(\text{KJ mol}^{-1})$

 L
 85.85
 - 34.10

 LNi (2.5 x 10^{-3} M)
 95.34
 -39.79

95.73

Tableau IV.26. Valeurs des principaux paramètres électrochimiques du ligand L et de ses complexes de Ni et Co.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que:

LCo (5 x 10⁻³ M)

- L'efficacité inhibitrice des complexes est supérieure à celle du ligand. Cette augmentation de l'efficacité des complexes métalliques par rapport au ligand L peut être attribuée à leur plus grande taille, à leur planéité moléculaire, ainsi qu'à une meilleure couverture du métal par les molécules inhibitrices [63, 64].
- L'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) est un paramètre important pour déterminer la nature de l'adsorption. Les valeurs obtenues indiquent que l'adsorption de ces composés est une combinaison de physisorption avec une tendance à la chimisorption [69].

IV.2. Etude théorique

IV.2.1. Etude théorique par la théorie des fonctionnelles de la densité (TFD) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

La chimie quantique permet de réaliser des calculs théoriques par la méthode de la théorie de densité fonctionnelle (TDF) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM), qui sont utilisés dans le domaine de la chimie organique. Elles permettent d'étudier et de simuler les géométries des structures moléculaires et de visualiser les zones de distribution électroniques.

IV.2.1.1. Etude théorique par (TDF)

Pour infirmer ou confirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques utilisées, nous avons étudié par TDF l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition des composés étudiés L et L'.

Les calculs de chimie quantique et les résultats ont été réalisés à l'aide du programme GAUSSIAN 09W [70] et du logiciel Gauss View 5.0.8 [71]. La structure

géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode Théorie de la fonctionnelle de densité au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p) [72,73].

Les paramètres chimiques quantiques des molécules visées par ce travail tels que le gap énergétique (ΔE_{GAP}), l'énergie d'ionisation (**I**), l'affinité électronique (**A**), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique électronique (μ), la dureté moléculaire (η), la douceur moléculaire (**S**) et l'indice d'électrophile(ω) sont calculés à l'aide des équations suivantes [59,60]:

$I = - E_{HOMO}$	(IV.15)
$A = -E_{LUMO}$	(IV.16)
$\chi = (I + A)/2$	(IV.17)
$\mu = \left(E_{HOMO} + E_{LUMO}\right)/2$	(IV.18)
$\eta = \left(E_{LUMO} - E_{HOMO}\right) / 2$	(IV.19)
$S=1/\eta$	(IV.20)
$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$	(IV.21)
$\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	(IV.22)
$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$	(IV.23)

Ces paramètres sont très utilisés pour comprendre la réactivité des molécules organiques.

IV.2.1.1.1. Calcul des principaux paramètres quantiques

Il est bien établi dans la littérature, que les composés conjugués contenant des hétéroatomes, tels que l'azote et l'oxygène dans leurs structures moléculaires sont souvent de très bons inhibiteurs de corrosion. En effet, ces composés peuvent être adsorbés via leurs doublets libres à la surface de l'acier en bloquant les sites actifs, ce qui diminue le taux de corrosion. De nombreux travaux ont permis de révéler que les composés hétérocycliques azotés demeurent d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieux corrosifs [74].

La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est liée à la capacité de contribution des électrons d'un inhibiteur, les valeurs élevées de E_{HOMO} indiquent la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons aux molécules réceptrices appropriées. La distribution spatiale des électrons est déterminée par l'orbitale HOMO, et les

attaques électrophiles peuvent être bien corrélées avec les sites atomiques ayant une forte densité de l'orbitale HOMO.

La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est associée à la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons et elle est généralement liée en générale à l'affinité des électrons. De même, la faible valeur de l'énergie E_{LUMO} indique que la capacité d'un inhibiteur à accepter des électrons est plus élevée [75].

Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L et L' étudiés sont représentées dans les figures.IV.40 et IV.41.

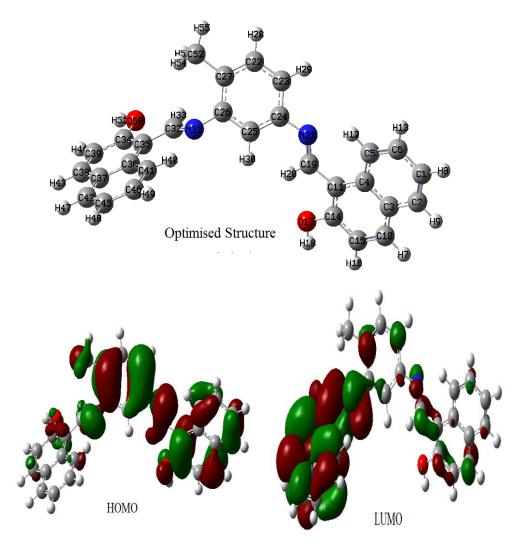
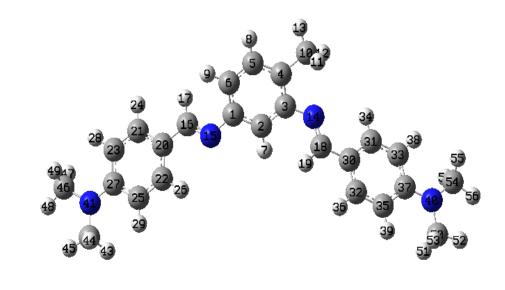


Figure.IV.40. Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du L donnée par B3LYP / 6-31G (dp).



Structure optimisée

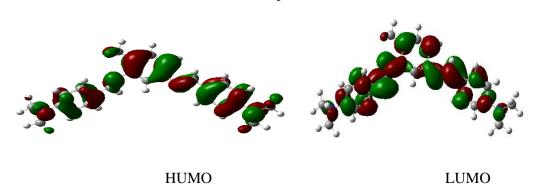


Figure IV.41. Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du L' donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

Les valeurs des paramètres chimiques quantiques calculés pour L et L' sont rassemblées dans le tableau IV.27.

Tableau IV.27. Paramètres chimiques quantiques calculés pour les ligands L et L'

Paramètres quantiques	L	L'
de la phase Gazeuse		
E _{Tot} (eV)	-37506.02	-32342.13
E _{HOMO} (eV)	-5.19	-4.84
E _{LUMO} (eV)	-1.65	-0.99
$\Delta E_{GAP} (eV)$	3.54	3.85
μ (Debye)	5.25	4.10
I (eV)	5.19	4.84
A (eV)	1.65	0.99
χ (eV)	3.41	2.91
η (eV)	1.77	3.85
σ ((eV) ⁻¹)	0.56	0.26
ω (eV)	3.30	2.18
ΔΝ	1.01	0.53

Le tableau IV.27 révèle que les valeurs de l'E_{HOMO} des deux ligands sont élevées et les valeurs de l'E_{LUMO} sont faibles, ce qui confirme l'efficacité d'inhibition obtenue expérimentalement [76]. Les valeurs élevées de l'E _{HOMO} (-5.19 et -4.84 eV) de L et L' sont dues à la présence de groupes donneurs d'électrons CH3, N et OH attachés au cycle phényle concernant L et CH3 et N pour L'. De plus, les faibles valeurs de l'E_{LUMO} suggèrent que les ligands ont une grande capacité à accepter des électrons [77]. Le gap énergétique (ΔE_{gap}) est un paramètre important qui révèle l'activité d'une molécule inhibitrice. Les faibles valeurs de ΔE_{gap} démontrent une réactivité plus élevée et facilitent l'adsorption de la molécule organique sur la surface de l'acier, ce qui a pour conséquence d'améliorer les performances d'inhibition [78] et $\Delta E_{GAP}(L') > \Delta E_{GAP}(L)$, donc l'adsorption de L est plus importante que celle de L'. La diminution de ΔE_{gap} et de E_{LUMO} ainsi que l'augmentation de E_{HOMO} impliquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice des deux produits [79]. L'efficacité inhibitrice des deux ligands suit l'ordre suivant: L > L' ($\eta_p(L) = 85.85\%$, $\eta_p(L') = 81.58\%$). Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. De plus, la douceur est également un paramètre important, qui peut élucider la capacité d'adsorption des molécules inhibitrices. Une valeur plus élevée de douceur et une valeur plus faible de dureté sont associées à une forte interaction avec le métal et à une efficacité d'inhibition élevée [80]. La valeur de la douceur de L est supérieure à celle de L' (0.56>0.26) et les valeurs de la dureté sont de 1.77 et 3.85 respectivement, ce qui

permet de prédire la bonne affinité d'adsorption de L, conformément aux résultats expérimentaux. Chaque fois que la valeur de N est supérieure à zéro et inférieure à 3,6 (0 < N < 3.6), cela suggère que le transfert d'électrons d'un inhibiteur vers un métal s'effectue facilement [30]. D'après le tableau IV.19, les valeurs calculées de ΔN sont 1.01 et 0.53 ce qui montre clairement que nos molécules ont une forte tendance à donner des électrons à l'orbitale sous vide du métal [81]. De plus, l'efficacité d'inhibition augmente avec la diminution de la valeur de ω. Les ligands L et L' ont une faible valeur de ω (3.30 et 2.18 eV) respectivement, ce qui confirme leur grande efficacité inhibitrice. Dans le cas contraire, les valeurs d'électronégativité (χ) sont décisives. Une valeur plus faible de ce paramètre quantique est favorable à une efficacité d'inhibition élevée comme il est mentionné dans le tableau IV.19 [82]. Le moment dipolaire (µ) est le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule. Il est clairement prouvé dans la littérature que les molécules ayant des moments dipolaires élevés, supérieurs au moment dipolaire de H₂O (1.88 Debye), sont plus réactives [80]. Dans notre étude, les valeurs élevées du moment dipolaire de L et L' sont de 5.25 Debye pour le ligand L et de 4.10 Debye pour L' en phase gazeuse. Cela confirme la réactivité élevée, de sorte que l'absorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique peut devenir forte [83].

IV.2.1.1.2. Surfaces du potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) étant lié à la densité électronique, il constitue un descripteur utile pour déterminer les sites de réactions électrophiles et nucléophiles.

En général, les régions de la molécule chargée négativement sont colorées en rouge, tandis que celles qui ont une charge positive sont colorées en bleu. Les régions de potentiel intermédiaire, jaune et verte, et les plus petites régions ou pas de potentiel extrême, rouge et bleu, correspondent à la surface de potentiel électrostatique neutre.

D'après la Figure.IV.42, le potentiel le plus électrostatique, indiqué par la couleur jaune, occupe presque tout le centre de la molécule, concentré autour des deux liaisons C=N. Cela suggère un énorme déficit électronique et donc un centre possible de régions électrophiles actives.

Les sites possibles d'attaques électrophiles sont généralement situés au niveau des hétéroatomes (N et O) et des cycles aromatiques ayant des doubles liaisons insaturées. Au contraire les zones positives possibles aux attaques nucléophiles sont situées autour des atomes d'hydrogène.

Cela clarifie le fait que le ligand L est prédominant dans l'attaque électrophile et possède donc une grande capacité de liaison à la surface métallique.

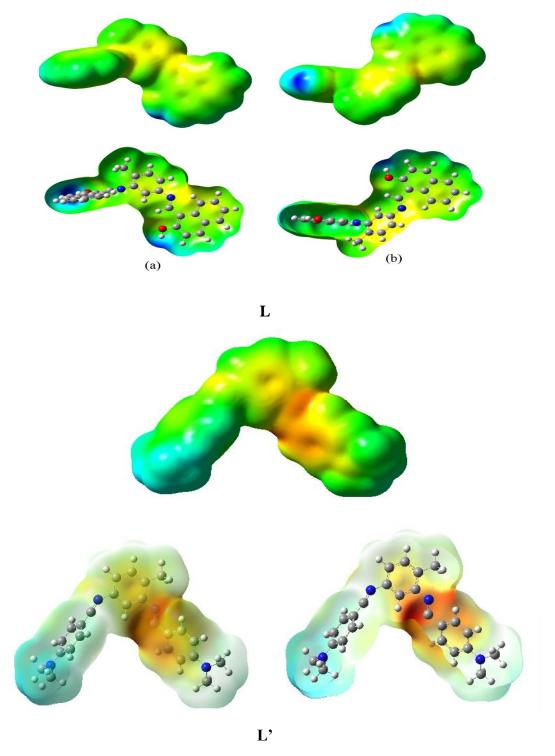


Figure.IV.42. Potentiel électrostatique moléculaire PEM de molécules étudiées

IV.2.1.1.3. charges atomiques de Mulliken

L'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a principalement été employée pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule. Il a été reporté que plus les charges atomiques du centre adsorbé sont négatives, plus l'atome cède facilement ses électrons a l'orbitale inoccupée du métal et donc, s'adsorbe sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination [84].

La distribution des charges atomiques Mulliken des molécules L et L' est présentée sur la figure IV.43. Les atomes portant des charges négatives sont les centres de charge négative, qui peuvent offrir des électrons aux atomes de Fe pour former une liaison de coordonnées, et les atomes portant des charges positives sont les centres de charge positive, qui peuvent accepter les électrons de l'orbite des atomes de Fe pour former une liaison de rétroaction.

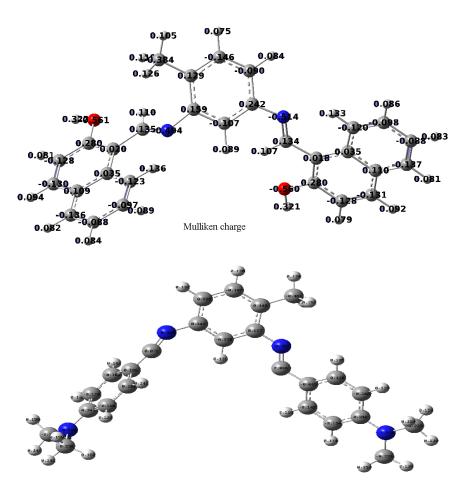


Figure.IV.43. Distribution des charges Mulliken des bases de Schiff L et L'

D'après la figure.IV.43, les résultats révèlent que la charge la plus négative des composés étudiés réside dans les atomes d'azote et d'oxygène du ligand L (O (17) -0.56018; O (50) -0.56096, N (21) -0.51528 et N(31) -0.49437) et les atomes d'azote du ligand L' (N(14) -0.462, N(15) -0.450, N(40) -0.432 et N(41) -0.433) [85]. Nous observons ainsi que les atomes d'oxygène et d'azote jouent un rôle important dans le processus d'adsorption de la molécule sur la surface de l'acier au carbone à travers une réaction de type donneur-accepteur. Les charges Mulliken des atomes indiquent que les atomes les plus négatifs sont des centres d'adsorption actifs. Ce résultat est parfaitement en accord avec les résultats de la littérature [86].

Le tableau IV.28 regroupe les charges de Mulliken calculées pour les ligands L et L'.

Tableau IV.28. Charges atomiques de Mulliken calculées pour L et L'.

	L		L'		
Atomes	Mulliken charges	Atomes	Mulliken charges		
C1		H52	0.110		
C2	-0.13675	H51	0.118		
C3	0.1095	H53	0.125		
C4	0.03468	C50	-0.168		
C5	-0.12001	N40	-0.507		
C6	-0.0976	C54	-0.164		
H7	0.09218	H56	0.110		
			6		
Н8	0.08282	H55	0.126		
Н9	0.08058	H57	0.119		
C10	-0.13113	C37	0.353		
C11	0.01842	C35	-0.139		
H12	0.13285	C32	-0.141		
H13	0.08604	C30	0.091		
C14	0.28041	C31	-0.119		
C15	-0.1284	C33	-0.132		
H16	0.07906	H39	0.079		
O17	-0.56018	H36	0.063		
H18	0.32071	H34	0.108		
C19	0.13417	H38	0.081		
H20	0.10734	C18	0.184		
N21	-0.51428	H19	0.077		
C22	-0.14618	N14	-0.500		
C23	-0.09	C3	0.203		
C24	0.24229	C2	-0.111		
C25	-0.10657	C1	0.235		

C26	0.15895	C6	-0.097
C27	0.12942	C5	-0.150
H28	0.07477	C4	0.110
H29	0.08363	Н9	0.095
H30	0.08927	Н8	0.072
N31	-0.49437	C10	-0.365
C32	0.13488	Н7	0.084
H33	0.10983	H12	0.129
C34	0.27974	H11	0.118
C35	0.01953	H13	0.094
C36	0.03483	N15	-0.499
C37	0.10949	C16	0.106
C38	-0.13027	H17	0.070
C39	-0.1284	C20	0.091
H40	0.1357	C22	-0.118
C41	-0.12291	C25	-0.133
C42	-0.13645	C27	0.353
H43	0.09386	C23	-0.139
H44	0.0806	C21	-0.141
C45	-0.08842	H24	0.080
C46	-0.09688	H28	0.078
H47	0.0819	H29	0.080
H48	0.08448	H26	0.109
H49	0.08855	N41	-0.587
O50	-0.56096	C42	-0.186
H51	0.32171	C46	-0.168
C52	-0.38388	H47	0.124
H53	0.118911	H49	0.117
H54	0.125942	H48	0.110
H55	0.105061	H43	0.125
		H45	0.110
		H44	0.118

IV.2.1.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

Les simulations dynamiques moléculaires sont un bon moyen d'améliorer les connaissances sur l'étude de l'inhibition de la corrosion et des interactions moléculaires entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Les configurations d'adsorption à l'équilibre obtenues à partir de la forme neutre des inhibiteurs L et L' à la surface de Fe (110) en solution et en phase gazeuse sont présentées sur les figure.IV.44 et IV.45. On peut voir que les inhibiteurs L et L' sont adsorbés sur la surface de l'acier au carbone sous une forme parallèle, en augmentant la couverture de surface [87], mais avec une orientation de la molécule d'inhibiteur

dirigée loin de la surface du Fe dans une partie du fragment de structure [79]. On peut également dire que plus la taille des molécules est grande, plus elles ont une grande adsorption sur la surface métallique.

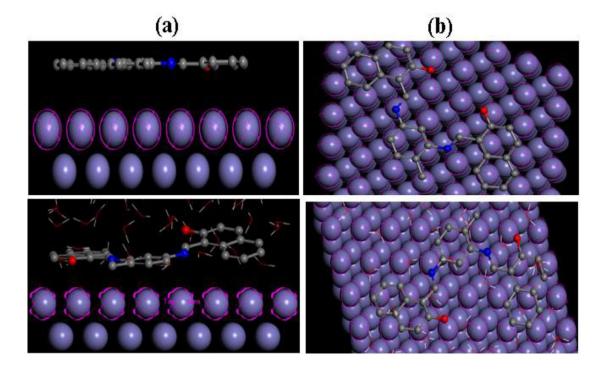


Figure.IV.44. Configurations d'équilibre d'adsorption de L sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus en absence et en présence d'H₂O

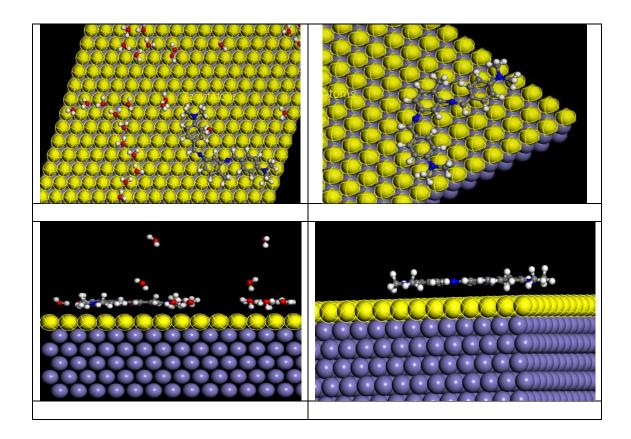


Figure.IV.45. Configurations d'équilibre d'adsorption de L' sur la surface Fe (110) en absence et en présence d'H₂O

Les données de simulation de dynamique moléculaire ont prouvé que l'inhibiteur pouvait s'adsorber sur la surface de l'acier via les électrons p des anneaux et les électrons libres des paires isolées des hétéroatomes. Les résultats des énergies de simulation à savoir, l'énergie totale (E_{tot}) , l'énergie d'adsorption (E_{ads}) et l'énergie de déformation (E_{def}) sont résumés dans le tableau IV.29.

Tableau IV.29. Valeurs des énergies calculées entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface du Fe (110) en absence et en présence d'eau de L et L'.

	L		L',	
Système	inh/Fe(110)	inh/Fe(110)/H ₂ O	inh/Fe(110)	inh/Fe(110)/H ₂ O
Energie totale	-201	-1171	-296.247	-637.908
Energie d'adsorption	-923	-3644	-394.6152	-747.281
Energie de déformation	-732	-2660	-154.189	-153.935

Il est important de noter que des valeurs d'énergie d'adsorption négatives plus élevées indiquent une interaction plus stabilisée entre les inhibiteurs et les surfaces de fer [44]. Il est clair que l'énergie totale, l'énergie de déformation et l'énergie d'adsorption augmentent lors du passage de l'état gazeux à l'état liquide. Ceci confirme que la forme protonée de l'inhibiteur est plus fortement absorbée à la surface du fer que la forme neutre. L'énergie d'interaction calculée des systèmes d'adsorption a montré que l'inhibiteur testé est fortement adsorbé à la surface du fer dans la solution aqueuse et que la valeur négative élevée de l'énergie d'interaction est due à une forte adsorption des molécules à la surface du fer. Enfin, on peut conclure que les résultats théoriques concordent bien avec les résultats expérimentaux.

Généralement, lorsque les distances des liaisons entre l'atome de fer et les hétéroatomes des molécules inhibitrices sont comprises dans l'intervalle de 1Å~3.5Å, les liaisons chimiques peuvent se former, tandis que les interactions physiques sont associées à des distances plus longues que 3.5 Å [88].

Les valeurs des distances des liaisons entre l'atome de fer et les hétéroatomes des molécules inhibitrices sont assemblées dans tableau IV.30.

Tableau IV.30. Distance entre les hétéroatomes de L, L' et les atomes de fer sur le plan (110).

Composés	Systéme	Distance (Å)	Distance (Å)
		inh/Fe	inh/Fe/H ₂ O
	Fe—O17	2.5	2
L	Fe—O50	7.5	5.2
	Fe—N21	4	2.5
	Fe-N31	7	4.7
	Fe-N40	2.9	3
	Fe-N41	2.9	2.9
L'	FeN14	3.2	3.3
	Fe—N15	3.2	3.1

Comme l'indique le tableau IV.30, la distance entre Fe-L (Fe-O17 et Fe-N21) et Fe-L' [(Fe-N14 et Fe-N40), (Fe-N15 et Fe-N41)] ont inférieure à 3,5 Å, ce qui indique une chimisorption dans le processus d'inhibition dans la solution aqueuse, Cependant, les distances entre Fe-L (Fe-O50 et Fe-N31) sont plus longues que 3,5 Å, ce qui suggère que la physisorption pourrait également être impliquée dans le processus d'inhibition. De plus, les liaisons de coordination trouvées sont dues à l'existence d'électrons non liants situés sur l'azote et l'oxygène des atomes du groupe

hydroxyle dans le ligand L. Ces résultats confirment la chimisorption et la physisorption de molécules inhibitrices. Les résultats obtenus par le MDS sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Les calculs de chimie quantique ont clarifié la relation entre les paramètres structuraux des ligands étudiés et leur efficacité d'inhibition du processus de corrosion.

Les résultats obtenus montrent une excellente cohérence, et ces deux ligands, le 2,4-bis (2-hydroxynaphthaldehyde) diiminotholuene (L) et le 2,4-bis(4-diamino benzenaldehyde) diiminotholuene (L'), sont de très bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M. Ils ont un effet promoteur dans la réduction des phénomènes de corrosion dans l'industrie.

Références bibliographiques

[1]: 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

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

https://doi.10.1016/j.molstruc.2020.128367

[3]: M.A. Bedair, M.M.B. El-Sabbah, A.S. Fouda, H.M. Elaryian, Corrosion Sci; 128 (2017) 54e72.

https://doi.10.1016/j.corsci.2017.09.016

[4]: S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane, Int. J. Electrochem. Sci; 12 (2017) 1042-1063.

https://doi.10. 20964/2017.11.65.

[5]: N.K. Gupta, P.G. Joshi, V. Srivastava, M.A. Quraishi, Inter. J. Biol. Macromol; 106 (2018) 704-711.

[6]: J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836-1843, https://doi.10.1016/j.corsci.2009.05.011

[7]: K.C. Emregül, O. Atakol, Mater. Chem. Phys; 83 (2004) 373-379. https://doi.10.1016/j.matchemphys.20 03.11.0 08.

[8]: I.L. Rosenfield, in: Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York; 1981, p. 301.

[9]: A. Ettagi, A. Irhzo, R. Drissi Daoudi, M. Zertoubi, Afrique. Sci; 1 (2005) 31-53.

[10]: L. Bousselmi, E. Triki, J. Soc. Chim. Tunis; 3 (1995) 709-726.

[11]: G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, Electrochim. Acta; 52 (2007) 1889-1898.

[12]: I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Corros. Sci; 52 (2010) 1472.

[13]: G. Moretti, F. Guidi, Corros. Sci; 44 (2002) 1995.

[14]: A.H. Mehaute, G. Grepy, Solid State Ionics; 17 (1989) 910.

[15]: G. Reinhard, U. Ram et Proc. Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy; (1985) p. 831.

[16]: C. Bataillon, S. Brunet, Electrochimica Acta; 39 (1994) 455.

[17]: H. El attari, K. Chefira, M. Siniti, A. El kihel, H. Rchid, International Journal of Recent Trends in Engineering and Research; 03 (2017) 167.

- [18]: F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani and K. Elkacemi, Corros. Sci; 42 (2000) 929.
- [19]: A. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara and H. Hannache, Desalination; 237 (2009) 175.
- [20]: 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.

- [21]: K. Aramaki, Corros .Sci; 44 (2002) 1361-1374.
- [22]: K. Aramaki, Corros.Sci; 44 (2002) 871-886.
- [23]: Y. Zhou, L. Guo, S. Zhang, S. Kaya, X. Luo, B. Xiang, RSC Advances; 7 (2017) 23961.
- [24]: D. M. Gurudatt, K. N. Mohana, Journal of Applicable Chemistry; 2 (2013) 1296.
- [25]: H. El attari, K. Chefira, M. Siniti, A. El kihel, H. Rchid, International Journal of Recent Trends in Engineering and Research; 03 (2017) 167.
- [26]: S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta; 56 (2011) 3890-3898.
- [27]: Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Corrosion Science; 114 (2016) 133.
- [28]: C. Loganayagi, C. Kamal, M.G. Sethuraman, Opuntiol: ACS Sustain. Chem. Eng; 2 (2014) 606–613.

https://doi: 10.1021/sc4003642.

- [29]: Y. Ma, F. Han, Z. Li, C. Xia, ACS Sustain. Chem. Eng; 4 (9) (2016) 5046-5052. https://doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01492.
- [30]: A. Boutouil, I. Elazhary, M.R. Laamari, H.Ben El Ayouchia, H. Anane, M. El Had-dad, S.E. Stiriba, J. Adhes. Sci. Technol; 34 (2020) 549-578.

https://doi:10.1080/01694243.2019.1681741.

- [31]: H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros. Sci; 88 (2014) 234-245.
- [32]: R. A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, J. Adhes. Sci. Technol; (2020)

https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1708671.

[33]: A. Ziouani, S. Atia, H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, N. Gherraf, J. Indian Chem. Soc; 100 (2023) 100832.

https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100832.

[34]: 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.

[35]: 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.

[36]: 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.

[37]: 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.

[38]: 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.

[39]: M. Barrahi, H. Elhartiti, A. El Mostaphi, N. Chahboun, M. Saadouni, R. Salghi,

A. Zarrouk, M. Ouhssine; Int. J. Corros. ScaleInhib; 8 (4) (2019) 937-953. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-9.

[40]: J.O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, Electrochim. Acta; 4 (1961) 325-361.

[41]: L. Li, Q. Qu, W. Bai, F. Yang, Y. Chen, S. Zhang, Z. Ding, Corros. Sci; 59 (2012) 249-257.

https://doi: 10.1016/j.corsci.2012. 03.008.

[42]: O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, J. Appl. Electrochem; 39 (2009) 769-778. https://doi:10.1007/s10800-008-9717-x.

[43]: M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, I.Warad, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, J. Mol. Liq; 276 (2019) 120-133.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.104.

[44]: A. Boutouil, I. Elazhary, M.R. Laamari, H.Ben El Ayouchia, H. Anane, M. El Haddad, S.E. Stiriba, J. Adhes. Sci. Technol; 34 (2020) 549-578.

https://doi:10.1080/01694243.2019.1681741.

[45]: Y. Ji, B. Xu, W. Gong, X. Zhang, X.g Jin, W. Ning, Y. Meng, W. Yang, Y. Chen, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng; 0 0 0 (2016) 1-12.

https://doi:10.1016/j.jtice.2016.07.007.

[46]: 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.

https://doi:10.1016/j.jcis.2017.04.061.

[47]: 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

[48]: A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, Corrosion Science; 53 (2011) 2902.

[49]: L.O. Riggs, R.M. Hurd, Corrosion; 23 (1967) 252.

[50]: S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta; 56 (2011) 3890-3898.

[51]: A.A. Abd-Elaal, S.M. Shaban, S.M. Tawfik, J. Basic. Appl. Sci; 24 (2017) 54-65.

[52]: R. Domga, M. Harouna, C. Tcheka, J.B. Tchatchueng, A. Tsafam Domga; N.K. Dama, D. Dikdim, Chem. J; 1 (2015) 172-181.

[53]: 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

[54]: C. Loganayagi, C. Kamal, M.G. Sethuraman, ACS Sustain. Chem. Eng; 2 (2014) 606-613.

https://doi: 10.1021/sc4003642.

[55]: Y. Ma, F. Han, Z. Li, C. Xia, ACS Sustain. Chem. Eng; 4 (9) (2016) 5046-5052. https://doi:10.1021/acssuschemeng.6b01492.

[56]: M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Int. J. Electrochem.Sci; 5(2010)1060-1069.

http://www.electrochemsci.org/papers/vol5/5081060.pdf

[57]: X. Li, S. Deng, T. Lin, X. Xie, G. Du, Corros. Sci; 118 (2017) 202-216.

https://doi:10.1016/j.corsci.2017.02.011.

[58]: I. Ahamad, C. Gupta, R. Prasad, M.A. Quraishi, J. Appl. Electrochem; 40 (2010) 2171-2183.

https://doi: 10.1007/s10800-010-0199-2.

[69]: 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

[60]: M.A. Hegazya, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros. Sci; 81 (2014) 54-64.

https://doi.org/10.1007/s40735-020-00439-7.

[61]: H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M.A. Golozar, J. Mol. Liq; 254 (2018) 177-187.

https://doi:10.1016/j.molliq.2018.01.112.

[62]: R. Kooliyat, J.T. Kakkassery, V.P. Raphael, S.V. Cheruvathur, B.M. Paulson, Int. J. Electrochem; 2019 (2019) 1-13.

https://doi: 10.1155/2019/1094148.

[63]: M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya, M.M. Singh, V. P. Singh, Polyhedron; 89 (2015) 29-38.

https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.003.

[64]: D. Nurwahyu Bima, H. Muhtar, A. Darmawan, Chem. Eng. Res. Des; 208 (2024) 313-325.

https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.06.043.

[65]: C. Kustu, K.C. Emregu, O. Atakol, Corrosion Science; 49 (2007) 2800-2814.

https://doi:10.1016/j.corsci.2007.02.002.

[66]: S.R. Gupta, P. Mourya, M.M. Singh, V.P. Singh, J. Mol. Struct; 1137 (2017) 240-252.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.047.

[67]: S. Melhi, M.A. Bedair, E.H. Alosaimi, A.A.O. Younes, W.H. El Shwiniy, A.M. Abuelela, RSC Adv; 12 (2022) 32488.

https://doi: 10.1039/d2ra0657

[68]: S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, J. Gui, J. Mol. Liq; 275 (2019) 729-740.

[69]: A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa, Chem. Eng. J. Adv; 12 (2022) 100407.

https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100407.

[70]: H.M.A. El-Lateef, K.A. Soliman, A.H. Tantawy, J. Mol. Liq; 232 (2017) 478-498.

[71]: R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Gauss View, Version 5. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc; (2009).

[72]: A.D. Becke, J. Chem. Phys; 98 (1993) 5648-5652.

[73]: C. Lee, W. Yang, RG. Parr, Phys.Rev; 37 (1988) 785-789.

[74]: M.B. Cisse, B. Zerga, F. El Kalai, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, N. Benchat, S. El kadiri, A.T. Benjelloun, Surf. Rev. Lett; 18 (2011) 303-313.

[75]: T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Corros. Sci; 51 (2009) 35-47.

[76]: D.K. Verma, A. Al Fantazi, C. Verma, F. Khan, A. Asatkar, C.M. Hussain, E.E. Ebenso, J. Mol. Liq; 314 (2020) 113651.

https://doi: 10.1016/j.molliq.2020. 113651.

[77]: M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Corros. Sci; 146 (2019) 134-151.

https://doi:10.1016/j.corsci.2018.10.002.

[78]: A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez-Gómez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Ángeles-Beltrán, M. Palomar-Pardavé, A. Miralrio, M. Corros. Sci; 174 (2020) 108853.

https://doi:10.1016/j.corsci.2020.108853.

[79]: Z. Rouifi, M. Rbaa, A.S. Abousalem, F. Benhiba, T. Laabaissi, H. Oudda, B. Lakhrissi, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Surf. Interfaces; 18 (2020) 100442. https://doi:10.1016/j.surfin.2020.100442.

[80]: O. Fergachi, F. Benhiba, M. Rbaa, M. Ouakki, M. Galai, R. Touir, B. Lakhrissi, H. Oudda, M.Ebn Touhami, J. Bio-Tribo-Corros; 5 (21) (2019) 1-13.

https://doi:10.1007/s40735-018-0215-3.

[81]: P. Dohare, M.A. Quraishi, I.B. Obot, J. Chem. Sci; 130 (8) (2018) 1-19. https://doi:10.1007/s12039-017-1408-x.

[82]: S. Vikneshvaran, S. Velmathi, Chem. Sel; 4 (2019) 387-392.

https://doi: 10. 1002/slct.201803235.

[83]: K. Zhang, W. Yang, B. Xu, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu, Chem Sel; 3 (2018) 12486-12494.

https://doi:10.1002/slct.201802915.

[84]: E. Ermis, J. Mol. Struct; 1156 (2018) 91-104.

https://doi:10.1016/j.molstruc.2017.11.089.

[85]: D.S. Zinad, M. Hanoon, R.D. Salim, S.I. Ibrahim, A.A. Al-Amiery, M.S. Takriff, A.A.H. Kadhum, Int. J. Corros. Scale Inhib; 9 (1) (2020) 228-243.

https://doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-1-14.

[86]: L. Toukal, S. Keraghel, F. Benghanem, A. Ourari, Int. J. Electrochem. Sci; 13 (2018) 951-974.

https://doi:10.20964/2018.01.43.

[87]: A. Singh, K.R. Ansari, M. Quraishi, H. Lgaz, Materials (Basel); 12 (17) (2019) 17. https://doi:10.3390/ma12010017.

[88]: X. Si-Wei, L. Zheng, H. Guo-Cheng, L. Wei, L. Jin, C. Zhen Cheng, Comput. Theor. Chem; 1063 (2015) 50-62.

https://doi:10.1016/j.comptc. 2015.04.003

Chapitre V Activités antioxydentes

V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES COMPOSES SYNTHETISES L ET L'

En raison de l'importance des bases de Schiff en biologie, notamment pour leurs propriétés antioxydantes, nous avons entrepris d'étudier le pouvoir antioxydant de deux bases de Schiff synthétisées, L et L'. L'activité antioxydante de ces composés a été testée selon deux méthodes chimiques : le test du pouvoir réducteur et le test de blanchissement du β-carotène.

V.1. Évaluation de l'activité antioxydante

V.1.1. Test du pouvoir réducteur au ferricyanure de potassium

Le pouvoir réducteur d'un composé peut être un indicateur essentiel de son activité antioxydante potentielle. Ce test, simple, rapide et reproductible, repose sur la réduction du Fe³⁺ du complexe de ferricyanure en Fe²⁺ par le composé antioxydant. La concentration des ions Fe²⁺ est alors déterminée en mesurant l'augmentation de la densité de la couleur bleu-vert dans le milieu réactionnel à 700 nm [1]. Une augmentation de l'absorbance du mélange réactionnel reflète une augmentation du pouvoir réducteur de l'antioxydant [2]. La capacité réductrice des ligands L, L' et du BHT est représentée par la variation de l'absorbance en fonction de la concentration (illustrée graphiquement dans la Figure.V.1).

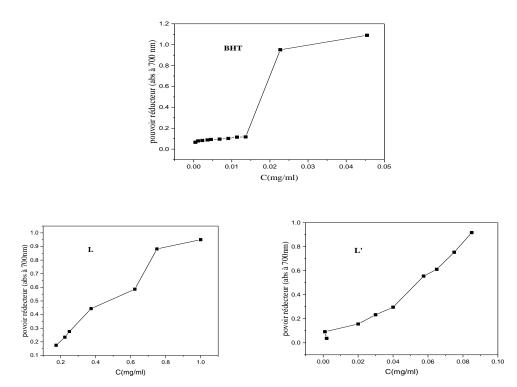


Figure.V.1. Pouvoir réducteur au ferricyanure de potassium en fonction des concentrations de L, L' et du BHT.

D'après cette représentation graphique, il est évident que les ligands L et L' présentent un pouvoir réducteur proportionnel à leur concentration (Figure.V.1).

Les valeurs de l' EC_{50} des ligands L et L' ont été calculées et comparées à celles du BHT (Tableau V.1). Pour rappel, l' EC_{50} correspond à la concentration de l'échantillon pour laquelle l'absorbance est de 0,5.

Tableau V.1. Valeurs des concentrations effectives (EC₅₀) des molécules L, L' et du BHT.

Composé	EC ₅₀ (μg/ml)
L	411,77± 10,44
L'	50,31± 0,260
ВНТ	16,67± 0,918

Les valeurs d'EC₅₀ obtenues pour les composés L, L' et le BHT (butylhydroxytoluène) permettent d'évaluer leur activité antioxydante à travers leur pouvoir réducteur. Il est bien établi que plus la valeur d'EC₅₀ est faible, plus la capacité antioxydante d'une molécule est élevée. Dans ce cas, l'ordre décroissant des

capacités antioxydantes est le suivant: BHT (EC₅₀ = $16,67 \pm 0,918 \,\mu\text{g/ml}$), L' (EC₅₀ = $50.31 \pm 0,260 \,\mu\text{g/ml}$), et L (EC₅₀ = $411,7 \pm 10,44 \,\mu\text{g/ml}$).

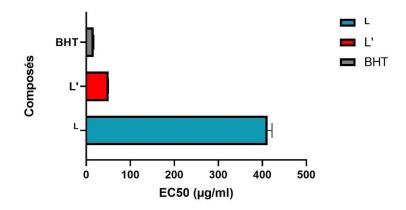


Figure V.2. Concentration effective EC50 des ligands L, L' et du BHT

D'après la figure V.2 on constate que le composé L' possède une capacité antioxydante plus élevée que L. Les composés L et L' montrent une capacité à céder des électrons, ce qui leur permet de neutraliser les radicaux libres. Cette propriété qualifie ces composés d'antioxydants, L' se distingue par une efficacité supérieure à L, mais restant inférieure à celle du BHT [3].

V.1.2. Test de blanchissement du β-carotène

Le pouvoir inhibiteur de nos ligands L et L' a été évalué à l'aide du test de blanchiment β-carotène/acide linoléique. Dans ce test, l'oxydation de l'acide linoléique entraîne la formation de radicaux peroxydes par abstraction d'un atome d'hydrogène des groupes méthylène allyliques de l'acide linoléique. Ces radicaux libres attaquent le β-carotène hautement insaturé, provoquant ainsi son oxydation et une décoloration rapide (disparition de la couleur orange). Cette décoloration se traduit par une diminution de l'absorbance à 470 nm [4].

La présence d'un antioxydant peut inhiber l'oxydation du β -carotène, probablement en empêchant l'auto-oxydation de l'acide linoléique ou en neutralisant les radicaux peroxydes formés au cours de cette oxydation [5].

La cinétique du blanchiment du β -carotène en présence et en l'absence des ligands L et L' et du BHT a été suivi à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Les valeurs d'absorbance obtenues pour chaque essai sont résumées dans le tableau V.2.

temps	Absorbance					
	L	L'	BHT	DMSO	MEOH	
0	1,057	1,500	0,769	0,694	0,711	
1	0,520	1,481	0,713	0,605	0,550	
2	0,493	1,497	0,720	0,569	0,485	
4	0,440	1,501	0,707	0,505	0,355	
6	0,417	1,501	0,710	0,445	0,283	
24	0,304	1,364	0,631	0,190	0,142	

Tableau V. 2: Variation de l'absorption des produits étudiés en fonction du temps, mesurée à $\lambda = 470$ nm.

La figure IV.3 représente l'absorbance an fonction de temps de différentes molécules.

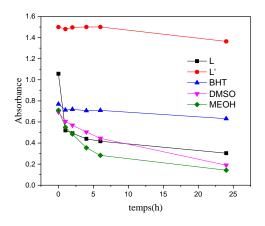


Figure.V.3. Activité antioxydante du L, L', du BHT, du DMSO et du MEOH

En présence de l'antioxydant BHT, les absorbances de la solution de β -carotène demeurent stables tout au long de la période d'incubation. Par ailleurs, les composés que nous avons synthétisés ont démontré une activité antioxydante remarquable.

Le BHT maintient une absorbance stable, montrant une forte activité antioxydante et une protection efficace contre l'oxydation. L' révèle une activité antioxydante significative, avec une diminution de l'absorbance plus modérée. En revanche, le ligand L affiche une baisse plus rapide de l'absorbance, indiquant une activité antioxydante plus faible que celle de L' et du BHT.

Le tableau V.3 regroupe les valeurs de l'activité antioxydante (AA %) des ligands L et L' synthétisés qui ont été calculées après 24 h selon l'équation II.13.

Tableau V.3. L'activité antioxydante (AA %) déterminée des produits étudiés après 24 heures.

Composé	AA (%)
L	48,18
L'	216,22
ВНТ	100

Après 24 heures, il a été observé que le ligand L' présente l'activité antioxydante (AA %) la plus élevée (216,22 %), bien au-dessus du BHT (100 %), qui sert de référence. Le ligand L, quant à lui, montre une activité de 48,18 %, indiquant une capacité antioxydante plus faible (Figure V.4). Ces résultats suggèrent que le ligand L' est particulièrement efficace pour inhiber l'oxydation du β -carotène, surpassant même le BHT, tandis que le ligand L offre une protection moindre. Ces résultats permettent d'établir le classement des activités antioxydantes des produits étudiés dans l'ordre croissant suivant : L < BHT < L'. Il est à noter que le ligand L' présente une activité antioxydante significative. La plus grande efficacité du ligand L' dans la prévention du blanchiment du β -carotène pourrait être attribuée à sa meilleure solubilité dans le système d'acide linoléique.

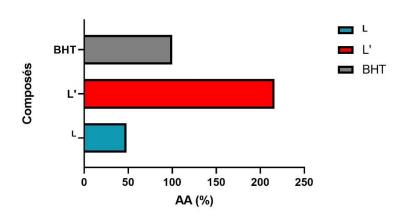


Figure V.4. Activité antioxydante (AA%) déterminée après 24 h, pour L, L' et BHT

En conclusion, l'activité antioxydante des ligands synthétisés L et L' a été évaluée. Le test du pouvoir réducteur a révélé que L' possède une capacité antioxydante plus élevée que L. De plus, le test de blanchiment du β-carotène a confirmé ces résultats, montrant que L' présente une activité antioxydante significative. Ces résultats suggèrent que L' pourrait être un candidat prometteur pour

CHAPITRE V

Activités antioxydantes

des applications nécessitant des propriétés antioxydantes. Ils ouvrent ainsi la voie à des études complémentaires destinées à explorer son potentiel dans divers domaines, tels que la pharmacologie ou la cosmétique.

Références bibliographiques

[1]: Q. Feng, N.-Q. Li, Y.-Y. Jiang, Analytica Chimica Acta; 344 (1997) 97-104. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00008-1

[2]: X. Lu, K. Zhu, M. Zhang, H. Liu, J. Kang, J. Biochem. Biophys. Methods; 52 (2002) 189-200.

https://doi.org/10.1016/S0165-022X(02)00074-X

[3]: V. Bondet, W. Brand-Williams, C. Berset, LWT-Food. Sci. Tech; 30 (6) (1997) 609-615.

https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0240

[4]: J. Kubola, S. Siriamornpun, Food Chem; 110 (2008) 881-890.

https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.076

[5]: B. Tepe, D. Daferera, A. Sokmen, M. Sokmen, M. Polissiou, Food Chem; 90 (2005) 333-340.

doi:10.1016/j.foodchem.2003.09.013

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats de ces travaux de recherche consistent en la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux ligands bases de Schiff: le 2, 4- Bis (2-hydroxynaphthaldehyde) diiminotholuène (L) et le 2, 4-Bis (4-diamino benzenaldehyde) diiminotholuène (L'), ainsi que de leurs complexes de nickel et de cobalt (LNi et LCo). Les structures de ces composés obtenus ont été identifiées par UV-Vis, IR, ¹H MNR, ¹³C NMR. La structure du composé L a été identifiée par diffraction de rayons X.

La synthèse et la caractérisation physicochimique des L et L', ainsi que les complexes montrent que les structures proposées sont conformes aux résultats spectroscopiques utilisés. La structure du composé 2, 4- Bis (2-hydroxy naphthaldehyde) diiminotholuene (L) a été confirmée par DRX.

Ces composés synthétisés sont appliqués comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M et acide sulfurique 0.5 M par méthode gravimétrique, courbe de polarisation potentiostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique, en variant la concentration de ces composés et la température.

Les résultats obtenus montrent une diminution de la dissolution de l'acier au carbone en présence de ces composés, dans les milieux HCl 1 M ou H₂SO₄ 0,5 M. Ils ont des actions inhibitrices remarquables vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone. Des taux d'inhibition élevés ont été déterminés dans les milieux étudiés. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5 M et leur action inhibitrice dépend de leur concentration et de la substitution du cycle aromatique.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le composé L est l'inhibiteur le plus efficace que le composé L'. Cela est dû à la présence des groupements -C=N- et OH dans la structure de la base de Schiff L, qui est responsable de l'adsorption. En revanche, le composé L ne présente que le groupement -C=N-.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par méthodes gravimétrique et électrochimiques sont en bon accord.

L'efficacité inhibitrice des complexes de cobalt etnNickel est supérieure à celle du ligand L et suit l'ordre suivant: $\eta(LCo) > \eta(LNi) > \eta(L)$.

Conclusion générale

Les diagrammes de Nyquist montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge et une diminution de la capacité de la double couche. Cela est dû à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier, ce qui provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode.

L'analyse des courbes de polarisation montre que les inhibiteurs présentent un caractère mixte et que l'adsorption de ces composés bases de Schiff sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux étudiés. Les valeurs de ΔG_{ads} calculées, indiquent que ces composés sont à la fois chimisorbés et physisorbés sur la surface métallique.

La valeur apparente de l'énergie d'activation de la corrosion (E_a) pour la solution inhibée (L et L') était plus élevée que celle de la solution non inhibée (HCl seul) ($E_a^{inh} > E_a^{\circ}$). L'adsorption se fait sur la surface par des liaisons électrostatiques (physisorption). Par contre, dans le H_2SO_4 , les valeurs de l'énergie d'activation pour les deux inhibiteurs sont moins élevées *que* E_a° ($E_a^{inh} < E_a^{\circ}$). Les inhibiteurs s'adsorbent sur la surface du métal par des liaisons chimiques fortes (chimisorption)

Les résultats ont montré que tous les inhibiteurs sont efficaces dans l'intervalle de températures exploré.

Les résultats des analyses UV-visibles, de microscopie à balayage électronique et de microscopie à force atomique confirment la formation d'une couche protectrice des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone.

Une bonne corrélation entre les valeurs des paramètres chimiques quantiques et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés a également été observée.

En résumé, cette étude a confirmé le bon pouvoir inhibiteur de ces nouvelles bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1 M et $\rm H_2SO_4\,0.5~M.$

L'activité antioxydante de ces composés synthétisés L et L' a été examinée par deux tests chimiques tels que le test de pouvoir réducteur et le test de blanchiment de β-carotène. Le ligand L' s'est révélé plus actif que L. Les résultats montrent que le ligand L' a une bonne activité antioxydante.

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse de nouveaux composés base de Schiff L et L', ainsi que de leurs complexes de nickel et de cobalt, en utilisant les techniques physicochimiques 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 de l'acier en milieu acide, en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude a porté sur l'influence de la concentration et de la température.

L'analyse morphologique de la surface métallique a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses UV-Vis et MEB ont confirmé l'adsorption de ces molécules inhibitrices à la surface du fer, formant un complexe inhibiteur-Fe. Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant l'étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de la dynamique moléculaire (SDM).

L'activité antioxydante des bases de Schiff synthétisées a été évaluée en utilisant deux tests : la mesure du pouvoir réducteur du fer ferrique (FRAP) et le blanchissement du β -carotène. Les résultats présentent des propriétés antioxydantes remarquables.

Mots clés: base de Schiff, complexe, acier, corrosion, inhibiteur, acide, antioxydant.

Abstract

This work is devoted to the synthesis of new Schiff base compounds L and L', as well as their nickel and cobalt complexes, using physico-chemical analytical techniques. The structure of the ligand L was determined by X-ray diffraction. These compounds were evaluated as corrosion inhibitors for steel in acidic media, using different techniques: gravimetry, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The study focused on the influence of concentration and temperature.

Morphological analysis of the metal surface was carried out using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). UV-Vis and SEM analyses confirmed the adsorption of these inhibitor molecules on the iron surface, forming an inhibitor-Fe complex. A correlation between molecular structures and inhibitory activity was performed using density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulations (MDS).

The antioxidant activity of the synthesized Schiff bases was evaluated using two tests: ferric iron reducing power (FRAP) measurement and β -carotene bleaching. The results show remarkable antioxidant properties.

Key words: Schiff base, complex, steel, corrosion, inhibitor, acid, antioxidant.

ملخص

هذا العمل مخصص لتحضير مركبات عضوية جديدة من نوع قاعدة شيف L ومعقداتهما من النيكل والكوبالت. تم تحليل هذه المركبات عن طريق تقنيات التحليل الفيزيائي الكيميائي. تم التأكد من بنية المركب L بواسطة الأشعة السينية. درس في هذا البحث تأثير هذه المركبات كمثبطات لتأكل الفولاذ في كل من حمض كلور الماء L مول/ل وحمض الكبريت درس في هذا البحث تأثير هذه المركبات كمثبطات التأكل الفولاذ في كل من حمض كلور الماء L مول/ل وحمض الكبريت 0.5 مول/ل. باستخدام تقنيات مختلفة: الطريقة الوزنية ومنحنيات الاستقطاب وطيف الممانعة الكهروكيميائية تحت تأثير التركيز ودرجة الحرارة. تم تفسير التحليل المورفولوجي للسطح المعدني بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني (MEB). تؤكد تحليلات L UV-Vis و MEB امتصاص هذه الجزيئات المثبطة على سطح الحديد عن طريق تكوين مركب مثبط-L تم إجراء العلاقة بين الهياكل الجزيئية والنشاط المثبط باستخدام محاكاة DFT الكمومية (نظرية الكثافة الوظيفية) والديناميات الجزيئية (SDM). تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لقواعد شيف المُركبة L و L باستخدام اختبارين (قياس قوة L المضادة للأكسدة الحديدي وتبييضL كاروتين) أظهرت النتائج خصائص مضادة للأكسدة المنت

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، معقد، الفو لاذ، التآكل، الحمض، مضادة للأكسدة.