

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHESCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**



**THÈSE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés.**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie Électrochimique**

**par**

**M<sup>me</sup> YEKHLEF Radhia Ep. AEK. BENAMGHAR**

**THEME:**

**Synthèse et caractérisation de composés organiques,  
application à l'inhibition de la corrosion d'armatures de  
béton.**

Soutenu le : **03/05/2025**

Devant le jury composé de :

CHOUDER Dalila	Professeur	U.F.A. Sétif -1	Présidente
BENGHANEM Fatiha	Professeur	U.F.A. Sétif -1	Rapporteur
AIT YUCEF Hakima	M.C.A	U.F.A. Sétif -1	Examinatrice
BELGHICHE Robila	Professeur	U. Annaba	Examinatrice
ALIOUANE Nabila	Professeur	U. Bedjaia	Examinatrice
FAID Hayette	M.C.A	U. B.B.A	Examinatrice
TOUKAL Linda	M.C.A	U.F.A. Sétif -1	invité

***Je Dédie ce modeste Travail***

*A la mémoire de ma très chère maman.....  
elle nous ont laissé un vide immense, que dieu les accueille  
dans son vaste paradis.*

*À mon cher papa que dieu lui donne la santé et le  
présERVE pour nous.*

*À mon marie Abdelkader BENAMGHAR Qui m'a  
beaucoup aidé, que ces quelques pages soient la preuve de  
l'amour que je porte à son égard.....*

*À mes très chères enfants  
Maram, Raghad, Razane, Mouhamed Raid, Maria, et Je leur  
dis que je vous aimez boucoup.....*

*À mes très chères frères et seurs et leurs enfants.....*

*À tous ceux qui me sont chers.....*

***Radhia YEKHLEF .....***

# **Remerciements**

*Avant toute chose, je remercie DIEU miséricordieux, le tout-puissant, pour m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour finir ce travail.*

*Cette thèse de doctorat en sciences a été réalisée au sein du Laboratoire d'Électrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, sous la direction du Professeur **M<sup>me</sup> BENGHANEM Fatiha** et du Professeur **M<sup>me</sup> KERAGHEL Saida**.*

*Tout d'abord, j'adresse mes vifs remerciements à **M<sup>me</sup> le Professeur BENGHANEM Fatiha** de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir proposé ce sujet de thèse. Je la remercie pour toutes ses conseils, ses corrections et son soutien, sa patience incontestable. Je la remercie pour toutes nos discussions et ses suggestions qui m'ont permis d'obtenir mon Doctorat, l'expression de mon plus profond respect.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail Je remercie **M<sup>me</sup> Dalila CHOUDER**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie **M<sup>me</sup> Hakima AIT YUCEF**, Maitre de conference A à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, **M<sup>me</sup> Linda TOUKAL**, Maitre de conference A à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, **Robila BELGHICHE**, Professeur à l'Université Annaba, **Nabila ALIOUANE**, Professeur à l'Université Bedjaia et **Hayette FAID**, Maitre de conference A à l'Université B.B.A, d'avoir accepté de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements particuliers à **M<sup>me</sup> le docteur Linda TOUKAL**. **M<sup>me</sup> le docteur Hakima AIT YUCEF** et **M<sup>r</sup> le docteur Djamel BELFENNACHE** du centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) pour leurs conseils et aide précieuse.*

*Je remercie vivement toutes les personnes du laboratoire (LEIMCR) qui m'ont apporté leur aide et leur amitié.*

*Je remercie chaleureusement ma petite famille, mon mari Abdelkader BENAMGHAR qui a joué le rôle décisif dans cette thèse en me donnant un environnement idéal, et mes enfants pour leur patience incontestable, leur soutien et leurs encouragements après que leur mère et son souci pour eux, pendant toutes ces années, merci mes chères.*

*Je remercie toute ma famille et (cher père, mes soeurs et mes frères), mes amis pour leur soutien durant ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce travail, que ce soit de près ou de loin.*

***Merci à tous.....***

***Radhia yekhlef.....***

Liste des schémas et figures

<b>Schéma I.1:</b> Procédé de fabrication du ciment .....	07
<b>Figure I.1 :</b> Courbe de polarisation anodique type d'un alliage métallique passivable.....	09
<b>Figure I.2:</b> Diagramme E-pH simplifié du système Fe-H <sub>2</sub> O à T=25°C.....	09
<b>Figure I.3 :</b> Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, (td date de dépassivation, tf date d'apparition de la première fissure).....	11
<b>Figure I.4 :</b> Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton .....	13
<b>Figure I.5 :</b> Progression de la carbonatation .....	16
<b>Figure I.6:</b> Mécanisme de dégradation des armatures dans le béton en présence des ions Cl <sup>-</sup> .....	18
<b>Figure I.7 :</b> L'origine des sulfates .....	19
<b>Schéma I.2 :</b> bis 2,3 (2-hydroxylimin-ométhyl naphtalène) pyridine.....	25
<b>Schéma I.3 :</b> Base de schiff bis [5-methoxy salicylidéne]-2,3-diiminopyridineet et leur complexes .....	25
<b>Figure I.8 :</b> Image microscopiques des différents micro-organismes.....	27
<b>Figure I.9:</b> Exemple d'une structure bactérienne .....	28
<b>Figure I.10:</b> Différentes formes des bactéries.....	29
<b>Figure I.11:</b> Structures de la paroi chez les bactéries Gram négatif et Gram positif.....	30
<b>Figure I.12:</b> Schématisation de la structure de la paroi fongique .....	31
<b>Figure I.13:</b> Stress oxydant.....	33
<b>Figure I.14 :</b> Espèces Réactives de l'Oxygène (ERO) .....	34
<b>Figure I.15 :</b> Formation des Espèces Réactives résultant d'une réduction progressive de l'oxygène .....	35
<b>Figure I.16 :</b> Radiations UV de la lumière .....	35
<b>Schéma.I. 4 :</b> Représentation générale des bases de Schiff .....	38
<b>FigureII. 1 :</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ...	67
<b>Figure II.2 :</b> Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.....	67
<b>Figure II.3 :</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	68
<b>Figure II.4 :</b> Courbe théorique de l'impédance électrochimique .....	69
<b>Figure II.5.</b> Illustration de la méthode de diffusion sur boîte de Pétri .....	72
<b>Schéma II. 1 :</b> Réduction du radical DPPH• par A-H, où AHest un composé capable de céder un H au radical DPPH.....	77

<b>Schéma III.1.</b> Mécanisme réactionnel des ligands (L1, L2 et L3) .....	82
<b>Figure III.1:</b> Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du ligand L1 (a); distorsion de la structure moléculaire (b) .....	85
<b>Figure III.2 :</b> Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand L1.....	86
<b>Figure III.3:</b> Représentation de l'interaction intramoléculaire et intermoléculaire par liaison d'hydrogène présentes dans le cristal L1 .....	87
<b>Figure III.4:</b> Vue en perspective du réseau cristallin du ligand L1.....	88
<b>Figure III. 5.</b> Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand L1 : a) Plan a (100), b) Plan b (010), c) Plan c (001).....	88
<b>Figure III.6:</b> Représentation de la molécule du ligand L2 .....	93
<b>Figure III.7</b> Angles des plans passant par les différentes molécules cristallographiquement indépendantes .....	93
<b>Figure III. 8.</b> Angles des plans passant par les différents cycles aromatiques de L2.....	93
<b>Figure III.9 :</b> Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand L2.....	94
<b>Figure III.10:</b> Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du ligand L2...	96
<b>Figure III. 11:</b> Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand L2 : a) Plan a (100), b) Plan b (010), c) Plan c (001).....	95
<b>Figures III. 12 :</b> Spectres UV-Vis de (L1) (a), (L2) (b), (L3) (c).....	96
<b>Figures III. 13:</b> Spectres IR des bases de Schiff L1 (a), L2 (b) et L3 (c).....	96
<b>Figures III. 14</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H L1 (a), L2 (b), L3 (c).....	99
<b>Figure III.15 :</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C (L1) (a), (L2) (b), (L3) (c) .....	101
<b>Figures III.16.</b> Courbe TGA (noire) et courbe DTG (rouge) de :(a) (L2), (b) (L3) ,(c) (L4).....	102
<b>Figure IV.1 :</b> Effet de L1, L2 et L3 sur <i>Escherichia coli</i> (G-).....	109
<b>Figure IV .2:</b> Effet de L1, L2 et L3 sur <i>Staphylococcus aureus</i> (G-).....	110
<b>Figure IV.3:</b> Effet de L1, L2 et L3 sur <i>Bacillus Subtilis</i> (G+) .....	112
<b>Figure IV.4 :</b> Effet de L1, L2 et L3 sur <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (G+).....	113
<b>Figure IV.5.</b> Activité antibactérienne des bases de Schiff synthétisées contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif .....	114
<b>Figure IV.6 :</b> Effet de L1, L2 et L3 sur la levure <i>Candida Albicans</i> .....	116
<b>Figure IV.7.</b> Activité antifongique des bases de Schiff synthétisées L1, L2 et L3 .....	117
<b>Figure IV.8.</b> Dosage de l'acide β-carotène-linoléique des bases de Schiff L1, L2 et L3	118
<b>Figure IV.9 :</b> Histogramme du pourcentage d'inhibition des bases de Schiff AA% après 24	

h, pour L1, L2, L3, BHT et les contrôles négatifs .....	119
<b>Figure. IV. 10</b> : Taux d'inhibition des bases de Schiff L1, L2, L3 et BHT à différentes concentrations .....	120
<b>Figure. IV. 11</b> : Concentration effective EC50 des ligands L1, L2, L3 et BHT .....	121
<b>Figure V.1</b> : Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des ligands L2 et L3 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton .....	127
<b>Figure V.2</b> : Spectres d'absorption UV-Vis de la solution de NaCl avant et après immersion de l'acier.....	128
<b>Figure V.3</b> : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de NaCl 0.8 M contenant $5 \cdot 10^{-4}$ M de L2 et L3 avant et après immersion de l'acier F10 .....	128
<b>Figure V.4</b> : Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations en L2 et L3 après 30 min d'immersion.....	129
<b>Figure V.5</b> : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier F10 obtenues dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations en L2 et L3 après 30 min d'immersion à $T=20^{\circ}$ .....	131
<b>Figure V.6</b> : Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier F10 dans le béton en NaCl 0.8M en absence et en présence de différentes concentrations de L2 .....	134
<b>Figure V.7</b> : Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier F10 en NaCl 0.8M en absence et en présence de différentes concentrations de L3 .....	134
<b>Figure V. 8</b> : Circuit équivalent de l'interface de l'acier F10 avec le milieu d'étude surface du métal et forme des couches barrières et retarde la corrosion .....	134
<b>Figure .V.9</b> . Variation de l'efficacité inhibitrice de L2, L3 en fonction de la concentration dans un milieu chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton obtenu par les trois méthodes d'études.....	135
<b>Figure V.10</b> : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteur L2 et L3 à la température ambiante .....	137
<b>Figure V.11</b> : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteur L2 et L3 à la température ambiante.....	137
<b>Figure V.12</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier F10 dans une solution chlorurée	

0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteur L2 et L3 à la température ambiante.....	137
<b>Figure V.13:</b> Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteur L2 et L3 à la température ambiante .....	138
<b>Figure V.14</b> Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de L2 et L3 après 30 min d'immersion à différentes températures.....	140
<b>Figure V.15:</b> Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ M des ligands L2 et L3 à différentes températures .....	142
<b>Figure. V.16 :</b> Variation de $\ln i_{corr}$ en fonction de l'inverse de la température de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle de béton en absence et en présence de L2 et L3 à une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ M .....	144
<b>Figure. V.17 :</b> Variation de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle de béton en absence et en présence de L2 et L3 à une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ M .....	144
<b>Figure V.18:</b> Micrographies (MEB) de la surface de l'acier F10 (a), après 24 h d'immersion dans 0.8M NaCl seul (b), et avec L2 $5 \cdot 10^{-4}$ M, (c) avec L3 $5 \cdot 10^{-4}$ M, .....	146
<b>Figure V.19:</b> Micrographies optiques d'acier F10: (a) NaCl seul, (b) avec L2 $5 \cdot 10^{-4}$ M, (c) avec L3 $5 \cdot 10^{-4}$ M, après un temps immersion 24h dans un environnement NaCl 0.8M.....	147
<b>Figure V.20:</b> Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L2 par B3LYP/6-31G(dp) .....	150
<b>Figure V.21:</b> Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L3 par B3LYP/6-31G(dp) .....	151
<b>Figure V.22 :</b> Charges de Mulliken de L2 et L3 donnée par B3LYP / 6-31G (d p).....	156
<b>Figure V.23:</b> Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L2 et L3 (c) : Vue de face et (d) Vue arrière.....	158
<b>Figure V.24:</b> Configurations d'équilibre d'adsorption des molécules étudiées L2 et L3 sur la surface Fe (1 1 0) (A) vue de profil (B) vue de dessus en absence et en présence d'H <sub>2</sub> O.....	160
<b>Figure V.25:</b> Mécanisme d'inhibition de la corrosion de L2 et L3.....	165

Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Principaux composants du clinker.....	07
<b>Tableau I.2:</b> Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité.....	14
<b>Tableau II.1:</b> Composition de l'acier de construction F10 en pourcentage massique.....	71
<b>Tableau II.2:</b> Matériels utilisés et leurs rôles.....	75
<b>Tableau II.3:</b> Caractéristiques des souches bactériennes utilisées.....	76
<b>Tableau III.1:</b> Principaux caractères physicochimiques des ligands synthétisés.....	83
<b>Tableau III.2:</b> Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L1.....	84
<b>Tableau III.3:</b> Longueur des liaisons et angles du ligand L1.....	86
<b>Tableau III. 4:</b> Distances et angles des liaisons observées dans L1.....	87
<b>Tableau III.5:</b> Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L2.....	90
<b>Tableau III.6:</b> Longueur des liaisons et angles du ligand L2.....	92
<b>Tableau III.7:</b> Distances et angles des liaisons observées dans L2.....	94
<b>Tableau III.8:</b> Principales valeurs expérimentales et théoriques des bandes d'absorption de l'IR des trois ligands L1,L2 et L3.....	98
<b>Tableau IV.1:</b> Diamètres d'inhibition des souches bactériennes <i>Escherichia coli</i> (G-) vis-à-vis de L1, L2 et L3 à différentes concentrations.....	109
<b>Tableau IV.2:</b> Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de <i>Staphylococcus</i> (G-) vis-à-vis de L1, L2 et L3.....	111
<b>Tableau IV.3:</b> Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de <i>Bacillus Subtilis</i> (G+) vis-à-vis de L1, L2 et L3.....	112
<b>Tableau IV.4:</b> Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (G+) vis-à-vis de L1, L2 et L3.....	114
<b>Tableau IV.5:</b> Diamètres d'inhibition de la levure <i>Candida Albicans</i> vis-à-vis de L1, L2 et L3.....	116
<b>Tableau IV.6:</b> Variation de l'absorption des produits étudiés en fonction du temps, mesurée à $\lambda = 470$ nm.....	118
<b>Tableau IV.7:</b> Concentration effective (EC50) des bases de Schiff L1, L2, L3 et du BHT.....	121
<b>Tableau V.1:</b> Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence des ions chlorures à 20°C en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L2 et L3.....	126
<b>Tableau V.2:</b> Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3.....	130

<b>Tableau V.3:</b> Paramètres électrochimiques de l'impédance relative à la corrosion de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3.....	132
<b>Tableau V.4:</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L2, L3 de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton.....	139
<b>Tableau V.5:</b> Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de L2 et L3, à différentes températures.....	141
<b>Tableau V.6:</b> Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier F10 dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de $5.10^{-4}$ M des composés L2 et L3 à différentes températures.....	143
<b>Tableau V.7:</b> Paramètres thermodynamiques des composés L2 et L3 sur la surface d'acier F10.....	145
<b>Tableau V.8:</b> Paramètres chimiques quantiques calculés pour L2 et L3 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/ 631G(d,p).....	152
<b>Tableau V.9:</b> Charges atomiques de Mulliken calculées pour L2.....	156
<b>Tableau V.10:</b> Charges atomiques de Mulliken calculées pour L3.....	157
<b>Tableau V.11 :</b> Valeurs des énergies calculées par la SDM pour l'adsorption de L2 et L3 sur Fe (1 1 0) (kcal / mol) en absence et en présence d'eau.....	161
<b>Tableau V.12:</b> Distance entre les hétéroatomes des deux composés L2 et L3 et les atomes de fer sur le plan (1 1 0).....	162

## Sommaire

Introduction générale.....	01
Références .....	04
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>I. Généralités.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1. Corrosion des aciers dans le béton et protection .....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.1. Introduction.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.2. Le béton .....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.3. Les composants du béton.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.3.1. Le ciment .....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.3.2. L'eau de gâchage.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.3.3. Les granulats.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.3.4. Les adjuvants.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.3.5. Produits issus de l'hydratation du ciment .....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.4. La corrosion de l'acier dans le béton .....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.4.1. L'état passif des armatures.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.4.1.1. Généralités.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.4.1.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif.....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.4.1.3. Composition et épaisseur du film passif .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.5. Dépassivation des armatures dans le béton.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.6. Corrosion des armatures .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.6.1. Processus de corrosion.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.6.2. Facteurs influents sur la corrosion des armatures dans le béton .....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.6.2.1. Le rapport Eau/ Ciment (E/C) .....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.6.2.2. La température.....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.6.2.3. L'humidité relative .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.6.2.4. La résistivité .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.6.2.5. Les additions et les adjuvants .....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.6.2.6. . Le dioxyde de carbone : phénomène de carbonatation.....</b>	<b>15</b>
<b>I.1.6.3. Les ions chlorures et le mécanisme de corrosion par piqûre .....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.6.3.1. Chlorure libres et chlorure liés.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.6.3.2. Mécanisme de corrosion de l'acier par les chlorures .....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.6.3.3. Diffusion des chlorures dans le béton .....</b>	<b>18</b>
<b>I.1.6.4. Les Réactions sulfatiques.....</b>	<b>18</b>

---

<b>I.1.7.</b> Inhibition de la corrosion des armatures dans le béton.....	19
<b>I.1.7.1.</b> Inhibiteurs de corrosion inorganiques (minéraux).....	20
<b>I.1.7.2.</b> Les inhibiteurs organiques.....	20
<b>I.1.7.3.</b> Inhibiteurs anodiques.....	21
<b>I.1.7.4.</b> Inhibiteurs cathodiques.....	21
<b>I.1.7.5.</b> Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film (Inhibiteurs mixte).....	21
<b>I.1.8.</b> Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton.....	21
<b>I.2.</b> Généralités sur l'activité antibactérienne.....	26
<b>I.2.1.</b> Introduction.....	26
<b>I.2.2.</b> Les micro-organismes.....	26
<b>I.2.3.</b> Les bactéries.....	27
<b>I.2.3.1.</b> Structure des bactéries.....	27
<b>I.2.3.2.</b> Bactéries utilisées pour l'activité antibactérienne.....	29
<b>I.3.</b> Généralités sur l'activité antifongique.....	30
<b>I.3.1.</b> Classification.....	31
<b>I.3.1.1.</b> Les levures.....	31
<b>I.3.1.2.</b> Les champignons filamenteux.....	31
<b>I.3.1.3.</b> Les champignons à filaments septés.....	32
<b>I.3.2.</b> Mécanismes de la résistance aux antifongiques.....	32
<b>I.4.</b> Généralités sur l'activité antioxydante.....	33
<b>I.4.1.</b> Définition du stress oxydant.....	33
<b>I.4.2.</b> Radicaux libres et espèces réactives.....	34
<b>I.4.3.</b> Origines des espèces réactives de l'oxygène.....	35
<b>I.4.4.</b> Les antioxydants.....	36

I.4.1.1. Mécanismes d'antioxydation.....	37
I.4.1.2. Methodes d'évaluation de l'activite antioxydante .....	38
I.5. Généralités sur les bases de Schiff .....	38
I.5.1. Introduction.....	38
I.5.2. Application des bases Schiff.....	39
I.5.2.1. Industrie des colorants .....	39
I.5.2.2. Industrie alimentaire et agrochimique .....	39
I.5.2.3. Applications analytiques .....	40
I.5.2.4. Stockage d'Énergie.....	40
I.5.2.5. Applications environnementales.....	41
I.5.2.6. Applications de chimio-détection.....	41
I.5.2.7. Applications de biodétection.....	42
I.5.2.8. Applications biomédicales .....	42
I.6. Exemples sur l'activité biologique des bases de Schiff et leurs complexes méalliques .....	42
Références bibliographiques.....	46

## CHAPITRE II

II.1.Méthodes d'étude.....	64
II.1.1. Méthodes physicochimiques d'analyses utilisées.....	64
II.1.1.1. Chromatographie sur couche mince(CCM).....	64
II.1.1.2. Point de fusion .....	64
II.1.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	64
II.1.1.4 Spectrophotométrie UV-Visible .....	65
II.1.1.5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	65
II.1.1.6. La microscopie optique .....	65
II.1.1.7. Microscopie à balayage électronique (MEB) .....	65
II.1.1.8. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG).....	66
II.1.1.9. Diffraction des rayons X(DRX).....	66
II.1.2. Méthodes électrochimiques utilisées.....	66
II.1.2.1. Courbes de polarisation.....	66

---

II.1.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	67
II.1.2.3. Mesure de perte de masse (Gravimétrie) .....	69
II.1.3. Etudes théoriques .....	69
II.1.3.1. Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) .....	69
II.1.3.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM).....	69
II.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires .....	69
II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	69
II.2.2. Point de fusion .....	70
II.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) .....	70
II.2.4. Spectroscopie UV-visible .....	70
II.2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	70
II.2.6. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG).....	70
II.2.7. Diffraction des rayons X (DRX).....	70
II.2.8. Mesure électrochimique .....	70
II.2.9. Composition de l'acier .....	71
II.2.10. Solution de travail .....	71
II.2.11. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	71
II.2.12. Mesures de gravimétrie.....	71
II.3. Méthodes d'évaluation de l'activité biologique .....	72
II.3.1. Méthodologie de mesure de l'activité antibactérienne .....	72
II.3.1.1. Préparation du milieu de culture .....	72
II.3.1.2. Préparation de suspension bactérienne .....	72
II.3.1.3. L'Ensemencement .....	73
II.3.1.4. Dispersion des solutions des produits .....	73
II.3.1.5. L'incubation .....	73
II.3.2. Méthodes d'évaluation de l'activité Antifongique.....	73
II.3.2.1. Préparation de l'inoculum .....	74
II.3.2.2. Diffusion sur milieu gélosé .....	74
II.3.2.3. Instruments utilisés.....	74
II.3.2.4. Microorganismes testés .....	75
II.3.2.5. Milieu de culture utilisé.....	76
II.3.3. Méthode de DPPH .....	76
II.3.4. Méthode de blanchissement du $\beta$ - carotène.....	77

Références bibliographiques.....	79
----------------------------------	----

### CHAPITRE III

III.1. Synthèse des ligands bases de Schiff.....	82
III.2. Caractérisation des trois bases de Schiff L1, L2 et L3.....	83
III.2.1. Caractérisation structurale du ligand L1 par DRX.....	83
III.2.1.1. Unité asymétrique.....	84
III.2.1.2. Maille élémentaire.....	86
III.2.1.3. Les liaisons hydrogène de L1.....	87
III.2.2. Caractérisation structurale du ligand L2 par DRX.....	89
III.2.2.1. Unité asymétrique.....	91
III.2.2.2. Maille élémentaire.....	94
III.2.2.3. Les liaisons hydrogène.....	94
III.3. Caractérisation physico-chimiques des trois bases de Schiff L1, L2 et L3.....	96
III.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible (UV-Vis).....	96
III.3.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	96
III.3.3. Analyse par H-RMN.....	98
III.4. Etude du comportement thermique.....	102
Références bibliographiques.....	103

### CHAPITRE IV

IV. Activité biologique des ligands Base de Schiff L1, L2 et L3.....	108
IV.1. Activité antibactérienne.....	108
IV.2. Activité antifongique.....	115
IV.3. Activité antioxydante.....	117
IV.3.1. Méthode de blanchissement du $\beta$ - carotène.....	117
IV.3.2. Activité de piégeage de radical DPPH.....	119
Références bibliographiques.....	122

### CHAPITRE V

V. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 de deux bases de Schiff dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé pH =13.5.....	125
V.1. Effet de la concentration des bases de Schiff L2 et L3 sur le comportement chimique de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton.....	125
V.1.1. Etude gravimétrique.....	125
V.1.2. Caractérisation par spectroscopie UVVis.....	127

---

V.2. Effet de la concentration des bases de Schiff L2 et L3 sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton.....	128
V.2.1. Courbes de polarisation.....	128
V.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	131
V.2.3. Isotherme d'adsorption.....	135
V.3. Effet de la température.....	139
V.3.1. Courbes depolarisation.....	140
V.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	142
V.3.3. Détermination des énergies d'activation.....	143
V.4. Etude Morphologique.....	145
V.4.1. Analyse par MEB.....	145
V.4.2. Analyse par microscope optique.....	145
Conclusion.....	147
V.5. Etude théorique par la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM).....	148
V.5.1. Etude théorique par DFT.....	148
V.5.1.1 Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire.....	148
V.5.1.2. Charges de Mulliken.....	154
V.5.1.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	157
V.6. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM).....	159
V.7. Mécanisme d'inhibition de la corrosion.....	162
Références bibliographiques.....	165
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>180</b>

*Introduction  
générale*

### Introduction générale

Le béton armé est utilisé dans la plupart des structures urbaines telles que les bâtiments et les ponts, en raison de son excellent service et de sa facilité d'entretien. La durabilité des structures en béton armé est réduite en raison de plusieurs processus tels que l'attaque des agrégats alcalins, la carbonatation, l'attaque des chlorures et la corrosion. La corrosion est le processus dominant affectant la durabilité des structures en béton armé, en particulier celles exposées aux environnements marins et industriels. Elle est l'interaction chimique ou électrochimique du métal avec les environnements corrosifs, où la nature du métal dans un environnement joue un rôle essentiel. Les agents corrosifs sont soit directement des ions chlorures, soit indirectement du dioxyde de carbone. La couche solide de produits de corrosion formée sur le métal est appelée rouille. Cette rouille occupe jusqu'à six fois le volume initial de métal qui se forme lors du processus de dissolution des ions métalliques en oxyde métallique. Le béton subit des fissures, une désintégration et un décollement des barres d'armatures en raison de la corrosion des barres d'armatures.

Il existe certaines méthodes pour contrôler l'apparition de la corrosion, telles que le revêtement des barres d'armatures, la protection cathodique et les inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon leurs méthodes d'application, leur mécanisme de protection ou leur composition [1], qui peuvent être organiques et inorganiques, inhibant le processus corrosif par la formation d'un film passivant (inhibiteurs anodiques) ou en augmentant la polarité et en diminuant le potentiel de corrosion (inhibiteurs cathodiques). Il existe également des inhibiteurs qui agissent dans les deux sens. Ces produits peuvent être appliqués directement sur l'armature, par un prétraitement par immersion de l'armature dans une solution inhibitrice, ajoutés dans l'eau de malaxage lors du mélange du béton, ou appliqués à la surface de la structure en béton armé, la solution inhibitrice pénétrant le béton par capillarité. L'inhibiteur de corrosion a gagné en popularité en raison de sa facilité de manipulation, de son mélange dans le béton et de la rentabilité des méthodes disponibles.

Les inhibiteurs de nitrate et de nitrite de calcium sont largement utilisés dans le béton comme inhibiteurs de corrosion dans le monde entier, malgré leurs inconvénients comme une irritation de la peau et des yeux en raison de leur toxicité [2]. D'autres inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les structures en béton armé comme le monofluorophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ), les inhibiteurs à base d'amine, le chromate de sodium et de potassium, le phosphate de sodium et les résidus de bauxite (boues rouges) [3]. Parallèlement, des systèmes de protection de surface sont adoptés, tels que la peinture, l'application de vernis, de résines époxy,

de résines de caoutchouc chlorées et de silicones hydrofuges. Des revues ont été publiées sur les inhibiteurs de corrosion organiques les plus couramment utilisés et leur mécanisme possible [4, 5]. Les inhibiteurs de corrosion organiques sont une source probable pour retarder l'initiation de la corrosion en les mélangeant dans le béton [6], en raison de leur grande solubilité dans l'eau et de leur compatibilité avec les matériaux protégés [7].

Les études sur l'adoption d'inhibiteurs de corrosion base de Schiff dans le béton sont moins nombreuses, bien qu'elles aient montré des propriétés inhibitrices prometteuses dans d'autres environnements, notamment acides et alcalins, simulant l'eau interstitielle dans les pores du béton. Ces dernières années, les bases de Schiff ont connu des développements remarquables, donnant lieu à des applications innovantes et émergentes dans diverses disciplines scientifiques [8]. De plus, ils présentent un large spectre d'effets biologiques bien connus [9, 10], notamment des propriétés anti-inflammatoires, d'inhibition des allergènes, de piégeage des radicaux, de soulagement de la douleur et d'antioxydants. Ces caractéristiques bioactives rendent les bases de Schiff intéressantes pour la conception de nouveaux agents thérapeutiques [11, 12].

Dans cet objectif, et dans le but de contribuer dans les différentes recherches relatives d'une part à la corrosion de l'acier de construction et à son inhibition dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton, et d'autre part à l'inhibition des radicaux libres ainsi que l'activité antibactérienne et antifongique, nous avons effectué ce travail de recherche.

Pour cela, nous avons synthétisé et caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques usuelles d'analyse les bases de Schiff (E)-2-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-6-méthoxyphenol (L1), (E)-2-((3-hydroxyphenyl)imino)-methyl)-6-méthoxyphenol (L2), (E)-2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-6-méthoxyphenol (L3).

L'étude de la performance d'inhibition des ligands L2 et L3 contre la corrosion de l'acier de construction F10 est réalisée dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en milieu chloruré par gravimétrie, par polarisation potentiodynamique, par spectroscopie d'impédance électrochimique et par calcul quantique théorique de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que par la méthode de simulation de la dynamique moléculaire (SDM). Des analyses de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique ont été réalisées pour confirmer l'action inhibitrice de L2 et L3.

L'étude de l'activité antibactérienne et antifongique des trois ligands bases de Schiff synthétisés ainsi que leur pouvoir antioxydant a été réalisée.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un rappel général sur la corrosion, ainsi que sur les modes de prévention. Il présente aussi des notions sur les bactéries, les champignons et les antioxydants, ainsi que sur les modes de leur inhibition. Une étude bibliographique, d'une part sur l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion d'aciers en milieu simulant l'eau interstitielle du béton, et d'autre part sur leurs utilisations comme antibactérienne, antifongique et antioxydants, est décrite également dans ce chapitre.
- Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre, ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de trois composés bases de Schiff par les méthodes spectroscopiques usuelles (UV-vis, IR,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  RMN) et DRX.
- Le quatrième chapitre présente l'activité antibactérienne, antifongique et antioxydante des bases de Schiff synthétisés dans les différents tests utilisés : 1, 1-diphényl-2-picryl hydrazyl (DPPH) et le test du blanchissement de  $\beta$ - carotène.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des propriétés inhibitrices des composés L2, L3 vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans un milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton armé. Ces résultats ont été complétés par l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscope optique. Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et par la simulation de la dynamique moléculaire (SDM).
- Enfin, une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats trouvés et quelques perspectives couronne le manuscrit

## Références bibliographiques

- [1] A. Al-Amiery, W.N. Roslam, W. Isahak, W.Kh. Al-Azzawi. Sustainable corrosion Inhibitors: A key step towards environmentally responsible corrosion control. *Ain Shams Eng. J.* 15(5) (2024) 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2024.102672>
- [2] K. Tamalmani, H. Husin. Review on corrosion inhibitor for oil and gas corrosion issues. *Appl. Sci.* 10(10) (2020) 1-16. <https://doi.org/10.3390/app10103389>
- [3] A. Mohamed, D.P. Visco, Jr, D.M. Bastidas. Sodium Succinate as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel Rebars in Simulated Concrete Pore Solution. *Mol.* 27(24) (2022) 1-23. <https://doi.org/10.3390/molecules27248776>
- [4] J. Hu, y. Zhu, J. Hang, Z. Zhang, Y. Ma, H. Huang, Q, J. Wei. the effect of organic core shell corrosion inhibitors on corrosion performance of the reinforcement in simulated concrete pore solution. *Constr. Build. Mater.* 267 (2021) 1-10 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121011>
- [5] A.S. Fazayel, M. Khorasani, A.A. Sarabi. the effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Appl Surf Sci.* 441(2018) 1-31 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.012>
- [6] S. Mundra, M. Criado, S.A. Bernal, J. L. Provis. Chloride induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali activated concretes. *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 385-397. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.006>
- [7] P. Wang, Y. Wang, Tiejunzhao, C. Xiong; P. Xu, J. Zhou, Z. Fan. Effectiveness protection performance of an internal blending organic corrosion inhibitor for carbon steel in chloride contaminated simulated concrete pore solution. *J. Adv. Concr Technol.* 18(3) (2020) 116-128. <https://doi.org/10.3151/jact.18.116>
- [8] P. Yadav, A. Sarkar, K. Rangari, D. Verma, R.K. Nirala. An Updated Review on Versatile Application of Schiff Base Metal Complexes.10(3) (2024) 5529-5536. *Int. j. life-sci. sci. res.* [doi:10.21276/SSR-IIJLS.2024.10.3.19](https://doi.org/10.21276/SSR-IIJLS.2024.10.3.19)
- [9] M.M. Alqasaimah, A. A. M. Abu-Yamin, S.A. Matar, I.A. Sarairah, M.M. Salman, & R. M. Al-As' ad. Synthesis and characterization of a new Schiff-base derivative as an optical nickel (II) chemosensor and its antimicrobial activity. *J Photochem Photobiol A Chem.* 447 (2024) 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115277>
- [10] D. Dinku, T.B. Demissie, I.N. Beas, R. Eswaramoorthy, B. Abdi, T. Desalegn. Antimicrobial activities and docking studies of new Schiff base ligand and its Cu (II), Zn (II)

and Ni (II) Complexes: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 111903-111923. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111903>.

[11] B.B. Sujatha, S. Yesodharan, S. J. Raphael. Antibiotic Schiff base metal complexes as privileged scaffolds to overcome microbial resistance. *Coord. Chem. Rev.* 77(12) (2024) 1349-1376. <https://doi.org/10.1080/00958972.2024.2369911>

[12] J. Jorge, K.F. Del Pino Santos, F. Timóteo, R. R. Piva Vasconcelos, O. Ignacio Ayala Cáceres, I. Juliane Arantes Granja, J. Rafique. Recent advances on the antimicrobial activities of Schiff bases and their metal complexes: An updated overview. *Curr Med Chem.* 31(17) (2024) 2330-2344. <https://doi.org/10.2174/0929867330666230224092830>

# *Chapitre I*

## *Généralités et Rappels Bibliographiques*

Ce chapitre est d'abord consacré aux rappels théoriques sur la corrosion et la protection. Nous rappelons des généralités sur les bases de Schiff et leurs pouvoirs antibactériens, antifongiques et antioxydants. Nous rappelons aussi une synthèse de certains travaux réalisés d'une part sur l'inhibition des bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion des aciers de construction en milieu simulant l'eau interstitielle du béton et d'autre part sur leurs pouvoirs antibactériens, antifongiques et antioxydants.

## **I. Généralités**

### **I.1. Corrosion des aciers dans le béton et protection**

#### **I.1.1. Introduction**

Le problème de la dégradation du béton a reçu une attention limitée de la part des chercheurs, bien que la corrosion des barres d'armature soit un problème fréquemment observé [1]. La durée de vie d'un ouvrage en béton armé peut se définir par le temps durant lequel son utilisation se fait en toute sécurité. Cette durée de vie est influencée par de nombreux paramètres tels que la qualité des matériaux utilisés, la durabilité de leur assemblage et l'évolution de leur environnement. Les dégradations observées peuvent être la conséquence de l'alcali réaction, de défauts d'homogénéité, mais sont principalement le résultat de la corrosion des armatures qui représente 80 % des dommages. Afin d'étudier et éventuellement, d'éviter cette corrosion, il est nécessaire de connaître les causes et les mécanismes de ce phénomène afin d'y remédier.

#### **I.1.2. Le béton**

Le béton est un matériau composite obtenu par mélange de sable, de granulats, de ciment, d'eau et éventuellement d'adjuvants. Sa mise en forme se fait par moulage. Il en résulte une roche artificielle dure, dont la prise se fait grâce au ciment. Le béton est doté d'une bonne résistance à la compression, contrairement à sa résistance à la traction médiocre, d'où son association avec des armatures métalliques. Le matériau est appelé ainsi béton armé [2].

#### **I.1.3. Les composants du béton**

##### **I.1.3.1. Le ciment**

Le ciment est un liant hydraulique ; il se compose d'un matériau inorganique finement broyé qui forme une pâte lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, est capable de prendre et de durcir en raison de nombreuses réactions (et processus) d'hydratation exothermiques, et est ainsi capable de lier des fragments de matière solide pour former un solide entier compact. Actuellement, le ciment est fabriqué à partir de calcaire et d'argile. Le broyage et la cuisson de ces éléments à très haute température (1450°C) conduisent à une roche artificielle appelée Clinker, à laquelle du Gypse (~5%) et d'autres constituants secondaires (< 5%) sont rajoutés (Schéma I.1) [3].

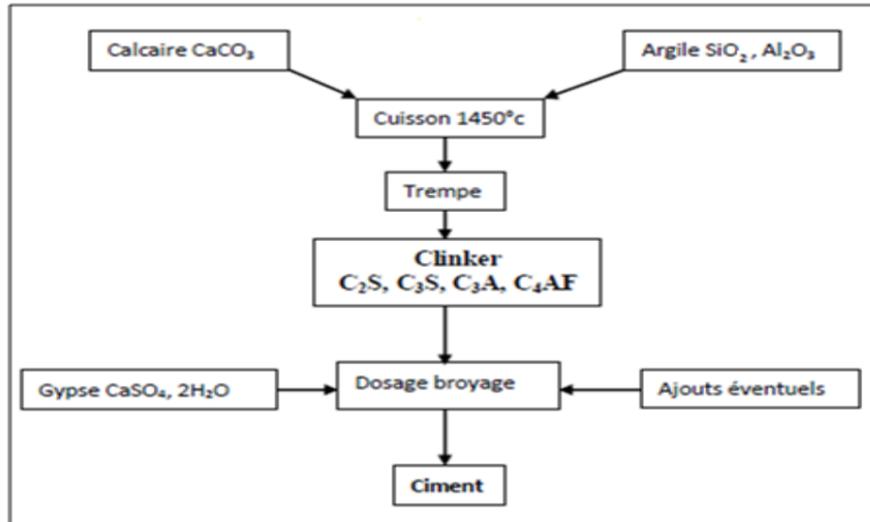


Schéma I.1: Procédé de fabrication du ciment

La composition du Clinker est donnée dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principaux composants du Clinker [4].

Nom du composé et formule chimique	Abréviation	Pourcentage (%)
Silicate tricalcique (3CaO. SiO <sub>2</sub> )	C3S	60 – 65
Silicate dicalcique (2CaO. SiO <sub>2</sub> )	C2S	20 – 25
Aluminate tricalcique (3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C3A	5 – 10
Ferro-aluminate tétracalcique 4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C4AF	5 – 10

### I.1.3.2. L'eau de gâchage

L'eau de gâchage joue un rôle très important dans la formulation du béton. Elle assure deux fonctions principales : une fonction physique conférant au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique en tant qu'agent responsable du développement des réactions d'hydratation du ciment [5]. Quelle que soit la nature du ciment employé, la quantité d'eau de gâchage joue ultérieurement un rôle important sur la qualité, la résistance et la compacité du béton. En effet, elle est liée directement à la porosité de ce matériau [6]. En outre, la quantité de sels dissous dans l'eau de gâchage ne doit en aucun cas être à l'origine du gonflement du béton ou de la corrosion des armatures. L'eau potable ou celles ayant une composition proche sont les plus indiquées pour le béton armé classique ou précontraint.

### **I.1.3.3. Les granulats**

Les granulats sont des matériaux inorganiques naturels ou artificiels utilisés dans la production de béton. Ils représentent 70 à 80 % du volume du béton. Les propriétés importantes des granulats telles que la taille, la forme, la texture de la surface, la résistance, la rigidité et la solidité affectent les caractéristiques. C'est pour cette raison que la qualité des granulats est extrêmement importante pour la performance du béton. Mais de nos jours, la technologie considère que les granulats présentent des liaisons chimiques à l'interface des granulats et de la pâte [7].

### **I.1.3.4. Les adjuvants**

Les adjuvants sont des produits chimiques formulés, souvent sous forme liquide, ajoutés en très faibles quantités (généralement  $< 0,5$  % en poids de ciment) au béton avant ou pendant le processus de mélange. Leur fonction première est d'améliorer les propriétés du béton, soit au stade plastique, soit au stade durci, soit aux deux stades [8]. Ils sont souvent des composés organiques spécialement formulés pour les applications dans la préparation du béton, et disponibles commercialement. Leur classification repose essentiellement sur les propriétés qu'ils confèrent au béton frais ou durci (plasticité, fluidité, compacité, etc.) et peuvent être incorporés sous forme de plastifiants et super-plastifiants réducteurs d'eau ; accélérateurs de prise ; retardateurs de prise ; entraîneurs d'air ; hydrofuges de masse et inhibiteurs de corrosion [9].

### **I.1.3.5. Produits issus de l'hydratation du ciment**

Au cours de son hydratation, le ciment réagit chimiquement avec l'eau. Les composés anhydres du ciment, légèrement solubles, passent en solution pour donner différentes espèces ioniques. Ces ions se transforment en hydrates lorsque leur produit de solubilité est dépassé [10].

## **I.1.4. La corrosion de l'acier dans le béton**

### **I.1.4.1. L'état passif des armatures**

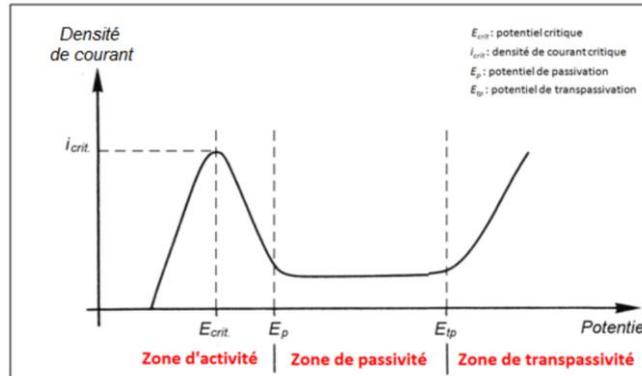
#### **I.1.4.1.1. Généralités**

Le phénomène de passivité d'un métal peut être défini par l'absence d'oxydation du métal due à la formation par voie chimique ou électrochimique de couches d'oxydes capables de protéger le métal de façon durable. Durant l'hydratation du ciment, l'armature en acier se recouvre d'un film d'oxyde très fin (le film de passivation) qui protège l'acier contre la corrosion. Beaucoup d'études ont été menées pour identifier la nature exacte (composition chimique, structure, morphologie) de ce film passif. Toutefois, il paraît que la structure et la composition de la couche n'ont pas un

caractère définitif mais sont susceptibles d'évoluer lors de toute modification du milieu. L'épaisseur du film passivant est, suivant le cas, de l'ordre de 10 à 100 Å [11].

Il existe deux modes selon lesquels un métal peut devenir à l'état passif [12] :

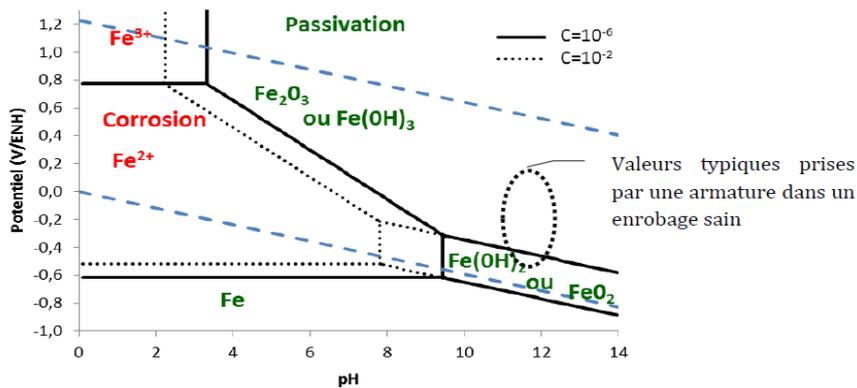
- La passivation anodique : par augmentation du potentiel de l'électrode métallique vers des valeurs plus élevées (**Figure I.1**).
- La passivation chimique ou spontanée : en présence d'une concentration relativement importante d'un agent oxydant dans la solution adjacente au métal.



**Figure I.1** : Courbe de polarisation anodique type d'un alliage métallique passivable

**I.1.4.1.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif**

Le diagramme de Pourbaix du fer à  $T = 25^\circ$ , permet de limiter le domaine de passivité du fer en fonction du pH du milieu et du potentiel du métal comme le montre la figure I.2.



**Figure I.2:** Diagramme E-pH simplifié du système Fe-H<sub>2</sub>O à T=25°C

La passivité du fer est assurée dans un large intervalle de potentiel et pour des valeurs de pH supérieures à 8. Elle est très aisée pour des pH basiques situés entre 10 et 12.

La passivation résulte de la formation d'oxyde et/ou d'hydroxyde de fer tels que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ces composés protègent le métal de la corrosion et réduisent considérablement la vitesse de dissolution métallique. Pour  $\text{pH} < 8$ , la corrosion du fer entraîne l'apparition des espèces ioniques  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La densité de courant anodique de dissolution du métal est fortement liée au pH de la solution dans laquelle le matériau est immergé. Ainsi, dans le cas des structures en béton, la passivité des armatures est assurée grâce à la forte basicité de la solution interstitielle présente à leur voisinage. La présence de l'oxygène dissous dans la phase alcaline du béton est également importante pour l'entretien du film passif [13].

#### **I.1.4.1.3. Composition et épaisseur du film passif**

La composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'acier en contact avec le béton reste très mal connue malgré le nombre important d'études qui lui ont été consacrées. La complexité de la composition chimique de la solution interstitielle du béton ainsi que les différentes interactions entre l'acier et cette solution compliquent encore plus le travail (interactions entre les ions de la solution interstitielle et la couche passive par exemple). C'est la raison pour laquelle la plupart des travaux ont été menés sur des aciers en absence de matrice cimentaire afin de caractériser la composition du film d'oxydes qui passive la surface de l'armature [14]. En présence de  $\text{Ca}^{2+}$ , le film passif formé à la surface de l'acier peut être aussi composé de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{FeOOH}$  [15].

L'infiltration des ions chlorures et/ou la carbonatation du béton sous l'effet du dioxyde de carbone présent dans l'air, provoquant une diminution du pH jusqu'aux alentours de 9, conduit à la rupture du film passif et à l'initiation de la corrosion par piqûres [16]. De telles conditions peuvent induire une détérioration partielle voire complète de la structure en béton.

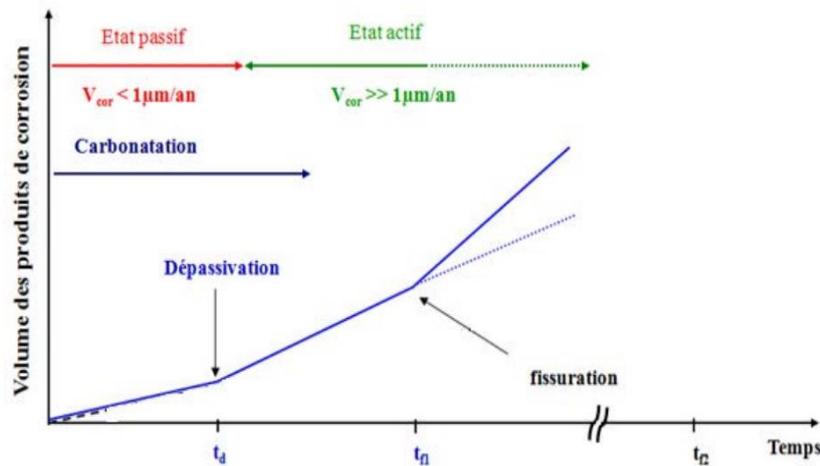
#### **I.1.4.2. Dépassivation des armatures dans le béton**

La dépassivation ou la rupture du film passif se produit suite à la diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle du béton. Ainsi, les oxydes et/ou les hydroxydes protecteurs initialement formés à la surface de l'acier deviennent moins stables, ce qui le rend susceptible à la corrosion. Souvent la dépassivation des armatures se produit par l'action de deux agents: le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (carbonatation) et les ions chlorures [17].

L'interface acier-béton fournit un environnement hautement alcalin permettant la formation d'un film protecteur/passif sur la surface d'une armature en acier doux. Le film passif formé dans la plupart des liants cimentaires sans concentrations élevées de sulfures est composé, au sens général, d'une couche interne d'hydroxyde ferreux ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) qui peut

facilement s'oxyder pour former de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), et d'une couche externe composée de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou d'oxyde de Fe (III) hydraté ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [18].

Selon K. Tutti [19], la corrosion des armatures du béton se déroule en deux étapes comme présenté sur la figure I.3.



**Figure I.3:** Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, ( $t_d$  date de dépassement,  $t_f$  date d'apparition de la première fissure).

- La première phase est caractérisée par un état passif de l'armature métallique. Lors de cette période, la solution alcaline dans les pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche protectrice stable appelée film passif. Par conséquent, la vitesse de corrosion devient faible et se limite à quelques microns par an. La fin de cette première phase est marquée par la dépassement de l'acier, survenant à un temps  $t_d$  et engendrée par la pénétration d'espèces agressives dans le béton.

- La deuxième phase où la corrosion est dite « à l'état actif » a lieu suite à la modification de la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'armature. Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la surface de l'acier commencent à s'accumuler. La formation de ces produits d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton à un temps  $t_{f1}$ . Un tel comportement conduit à une accélération de la corrosion par la création de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs.

### I.1.5. Corrosion des armatures

#### I.1.5.1. Processus de corrosion

La corrosion est définie comme étant la dissolution anodique d'un matériau métallique (métal, alliage). Cette dissolution résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement, entraînant la modification des propriétés du matériau (mécaniques,

électriques, esthétiques..). En présence d'eau et d'oxygène et pour des valeurs de pH inférieures à 10,5, ce film devient instable et peut alors se dégrader au fil du temps [20].

L'acier d'armature est un alliage polyvalent et largement utilisé qui joue un rôle fondamental dans la société moderne. Composé principalement de fer et d'une quantité contrôlée de carbone, ainsi que d'autres éléments d'alliage (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone), l'acier présente une combinaison remarquable de résistance, de durabilité et de polyvalence [21].

Le processus de corrosion métallique en général implique un processus électrochimique, c'est un dommage irréversible à une surface métallique qui conduit à la conversion d'un métal de construction fabriqué en des formes chimiquement plus stables comme des sulfures, des oxydes, des hydroxydes de fer et sont communément appelés rouille [22]. Elle se produit lorsqu'il existe une différence dans la concentration d'ions dissous à l'intérieur du béton, créant des cellules de potentiel électrochimique ou cellules de corrosion, caractérisées par un flux d'électrons et d'ions entre le cathodique et les régions anodiques. La cathode et l'anode sont des régions différentes d'un même renfort, la région à perte de section étant la région anodique où se produit la corrosion de l'acier. Le fer se transforme en ions ferreux et en électrons qui migrent de l'anode vers la cathode. Les zones de renforcement qui ont un potentiel électrochimique plus positif agissent comme des cathodes, réduisant l'oxygène et consommant les électrons provenant des zones anodiques, en présence d'eau, pour former des ions hydroxyle. Dans la cellule électrochimique formée, les barres d'acier jouent le rôle de conducteurs électriques, et le fluide interstitiel du béton est le milieu électrolytique dans lequel se déplacent les ions [23]. Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes.

#### • Première étape

En présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) selon la réaction suivante :



Les ions ferreux  $Fe^{2+}$  en solution peuvent s'oxyder en ions ferriques  $Fe^{3+}$

Pour compenser la charge échangée lors de la réaction anodique (Eq.I.2), la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous se produit sur la même électrode (Eq.I.3) générant un courant égal (en valeur absolue) à celui de la réaction anodique :

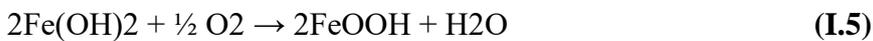


En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et précipitent en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) est assez élevée :

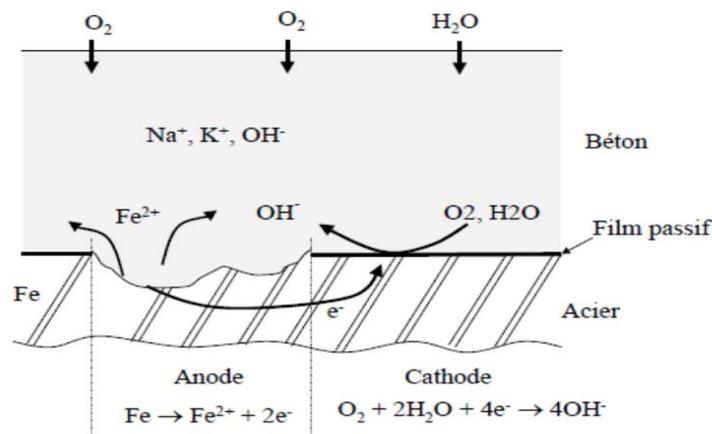


- **Deuxième étape**

L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  peut réagir avec l'eau et l'oxygène présents à la surface de l'armature pour former de l'oxyde ferrique hydraté ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ou de la magnétite hydratée ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ou bien évoluer en goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ou lépidocrocite ( $\text{g-FeOOH}$ ) selon les différentes réactions suivantes :



Dans les conditions habituelles où l'armature est dans le béton, le produit de la corrosion  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sera oxydé en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La formation d'oxydes de fer peut conduire à la passivité (**Figure I.4**) [24].



**Figure I.4:** Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton

### I.1.5.2. Facteurs influents sur la corrosion des armatures dans le béton.

#### I.1.5.2.1. Le rapport Eau/ Ciment (E/C)

Le rapport eau/ciment contrôle principalement la résistance, la ténacité et la perméabilité du béton. La porosité du béton, qui est contrôlée par le rapport eau/ciment, a un impact sur la corrosion des barres d'armatures lorsque les structures contrôlées par le rapport entrent en contact avec des environnements agressifs. La profondeur de pénétration du seuil de chlorure augmente à mesure que le rapport eau/c augmente. L'étendue de la carbonatation montrera une augmentation linéaire

parallèlement à une amélioration du rapport eau/ciment. Le coefficient de diffusion de l'oxygène augmentera avec l'augmentation du rapport eau/c [25].

#### I.1.5.2.2. La température

Selon la littérature, la variation de la température a une influence sur la vitesse de corrosion dans le béton. Le taux de corrosion augmente à des niveaux de température et d'humidité élevés lorsque les conditions sont favorables à la corrosion [26].

#### I.1.5.2.3. L'humidité relative

L'effet du taux d'humidité, ou degré de saturation en eau, dans le béton est important car la vitesse de corrosion en dépend fortement. Plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais, en contrepartie, la diffusion de l'oxygène vers les armatures se fait de plus en plus difficilement. L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion varie entre 70% et 80% [27]. L'humidité et l'oxygène participent ensemble à la formation d'ions  $\text{OH}^-$  produisant le premier composant de la rouille, c'est-à-dire  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Lorsque les pores du béton sont saturés d'humidité, le passage des courants de corrosion est facile mais l'accessibilité de l'oxygène est limitée.

#### I.1.5.2.4. La résistivité

Ce paramètre dépend de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité, de la teneur en sels ainsi que de la température. La valeur de résistivité dans le béton se situe le plus souvent entre 103 et 107  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Le tableau I.2 présente la corrélation entre la résistivité mesurée du béton et la probabilité de corrosion des armatures [28].

**Tableau I.2:** Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité [28]

Résistivité du béton ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Probabilité de corrosion
< 5	Corrosion quasi-certaine
5 – 12	Corrosion probable
> 12	Corrosion improbable

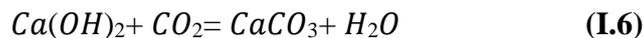
#### I.1.5.2.5. Les additions et les adjuvants

Les adjuvants et les additions sont les matériaux qui peuvent être ajoutés au béton frais pendant sa fabrication. Ces ajouts sont utilisés pour modifier (bien sûr dans le sens positif) les propriétés spécifiques du béton telles que la fluidité, la résistance, la durabilité, etc. Ces additions minérales affectent de manière significative la rhéologie des matériaux cimentaires à

l'état frais, qui est directement reliée avec la durabilité des matériaux durcis. Les cendres volantes et la fumée de silice sont les plus utilisés. Ils ont généralement une influence bénéfique puisqu'elles produisent une très nette diminution de la perméabilité, du coefficient de diffusion et de la conductivité du béton. Néanmoins, d'après la littérature, l'augmentation de la compacité provoquée par les ajouts minéraux (utilisés en quantité suffisante) peut annuler leurs effets indésirables (diminution du pH interne du béton et accroissement de la teneur de C3A). S. Targan et coll. [29] ont montré que l'utilisation de pouzzolane naturelle et de l'adjuvant réduit la quantité de l'eau de gâchage et améliore l'ouvrabilité du béton. D'autre part, ces adjuvants réduisent la porosité du béton et augmentent sa résistance. Enfin, l'addition de chlorure de calcium au béton accélère l'hydratation du ciment.

#### **I.1.5.2.6. Le dioxyde de carbone : phénomène de carbonatation**

La carbonatation est une réaction chimique entre le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) atmosphérique et des constituants de la pâte de ciment hydratée (**Figure 1.7**). Le gaz carbonique pénètre par diffusion dans le réseau poreux du béton et réagit avec la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour donner la calcite  $\text{CaCO}_3$  selon l'équation (**I.6**) :

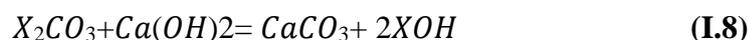


En présence de bases alcalines, telles que NaOH ou KOH, la solubilité de la chaux est relativement faible et la réaction peut se ralentir. Cependant, ces bases alcalines se carbonatent elles aussi suivant l'équation (**I.7**):



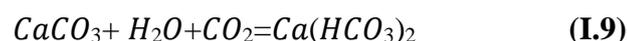
avec X = Na ou K

La carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux. Celle-ci peut alors se carbonater en plus grande quantité selon l'équation (**I.8**) :



avec X = Na ou K

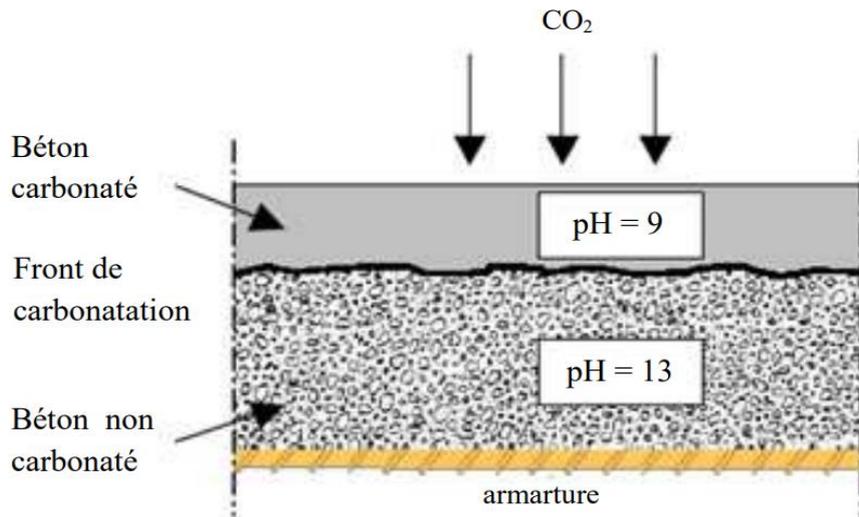
Un excès à la fois de  $\text{CO}_2$  et d'eau dans la solution interstitielle engendre une carbonatation totale du béton par dissolution de  $\text{CaCO}_3$  et la formation de bicarbonate de calcium selon l'équation (**I.9**) :



L'ensemble des réactions précédentes entraîne une baisse progressive du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à un niveau qui ne permet plus la protection de l'acier.

La vitesse de carbonatation est maximale lorsque l'humidité relative est :

- Assez faible pour permettre la diffusion du  $\text{CO}_2$
- Assez importante pour permettre la réaction de carbonatation.



**Figure 1.5 : Progression de la carbonatation**

### I.1.5.3. Les ions chlorures et le mécanisme de corrosion par piqûre

#### I.1.5.3.1. Chlorure libres et chlorure liés

Que ce soit au niveau national ou au niveau mondial, d'innombrables structures en béton armé présentent un état de détérioration avancé provoqué par la corrosion des armatures induite par les ions chlorures. Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en favorisant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle. La corrosion qui en résulte sous forme de piqûres à la surface de l'acier est une corrosion localisée. Les chlorures existent sous deux formes dans le béton :

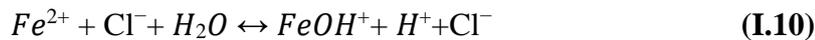
- Les ions chlorures libres : Ce premier type de chlorures se présente sous forme d'ions chlorure dissous dans la solution interstitielle. La présence des chlorures libres, en quantité suffisante, dans la solution porale crée des conditions favorables à la destruction du film passif protecteur des armatures dans le béton armé, ce qui a pour conséquence, l'amorçage et la propagation de la corrosion.
- Les ions chlorures fixés/liés : Ce type de chlorures peut être chimiquement lié à la matrice cimentaire [30] ou physiquement adsorbé à l'hydrosilicate de calcium (C-S-H) [31]. Les chlorures chimiquement liés sont le résultat des réactions chimiques entre les chlorures libres et les aluminates tricalciques C3A et les aluminato-ferrite tetracalciques C4AF

#### I.1.5.3.2. Mécanisme de corrosion de l'acier par les chlorures.

Le mécanisme de dépassivation par les ions chlorures tient compte généralement de l'adsorption, de la destruction locale du film d'oxyde et de la formation des complexes solubles. En effet, les chlorures ayant atteint l'armature attaquent l'acier initialement passivé, en certains

points localisés. Le film passif initialement formé grâce à l'alcalinité du milieu est alors détruit localement et laisse apparaître des zones anodiques où l'acier est dissous [32]. Le reste de la surface qui est encore passivée correspond aux zones cathodiques. La surface des zones cathodiques étant bien plus importante que celle des zones anodiques, la dissolution de l'acier croît en profondeur plutôt qu'en surface de l'acier formant ainsi des piqûres. Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe car la composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure [33].

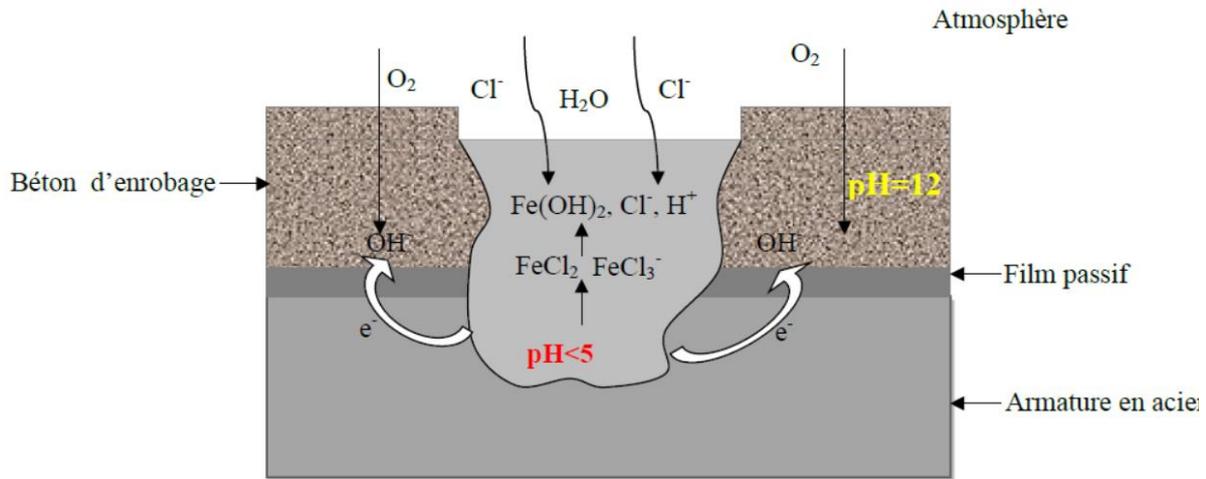
Au sein de la piqûre, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique selon les équations **I. 10** et **I. 11**.



Ces réactions acidifient la solution dans la piqûre, abaissant fortement le pH entre 3,8 et 5. Les ions chlorures régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion, qui est ainsi auto-catalysé. Les ions hydroxydes de la phase interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) ayant diffusé hors de la piqûre pour donner les produits de corrosion. Cette rouille est stable en l'absence d'oxygène. Par oxydation, elle modifie la morphologie de la couche passive en donnant le composé  $FeOOH$  puis les ions complexes  $FeCl_3^{-}$  qui consomment les ions  $OH^{-}$  présents selon les réactions d'équations **I. 12** et **I. 13** [34].



Tant que la solution à l'intérieur de la piqûre est acide, la dissolution de l'acier reste active et les piqûres croissent en profondeur. Ce mécanisme est schématisé par le modèle de L. Ming-Te et coll [35] (**Figure I.6**). Les piqûres continuent de croître si la concentration locale en ions chlorures est suffisante. Si ce n'est pas le cas, la repassivation de l'acier est possible. Ainsi, une trop faible concentration en ions chlorures dans la solution interstitielle ne détruira pas le film passif. Il existe donc une teneur critique en ions chlorures ou un rapport en concentration chlorure/hydroxyde noté  $R = [Cl^{-}] / [OH^{-}]$ . Dès que le rapport  $R$  dépasse le seuil critique, la solution est instable. Elle devient plus acide. Cette instabilité correspond à la formation de produits de corrosion qui, en présence d'oxygène, ne protègent pas l'acier.



**Figure I. 6 :** Mécanisme de dégradation des armatures dans le béton en présence des ions  $\text{Cl}^-$  [35].

#### I.1.5.3.3. Diffusion des chlorures dans le béton

Les propriétés de transport dans le béton figurent parmi les critères de sa durabilité. Plus la résistance du béton aux phénomènes de transport est grande, plus sa durabilité est importante. Il existe trois modes de transport de fluide dans le béton [36].

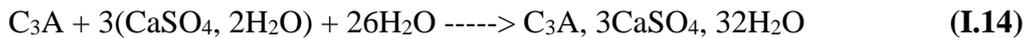
- La pénétration due à un gradient de pression
- La diffusion sous l'action d'un gradient de concentration
- L'absorption résultant d'une différence de tension de surface dans les capillaires.

Dans le cas des ions chlorures, la pénétration de ces espèces dans le béton se fait essentiellement soit via un entraînement mécanique par l'eau (processus de dessiccation – réhumidification), soit par la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration [37]. Dans ce dernier cas, la structure en béton est constamment humide.

#### I.1.5.4. Les réactions sulfatiques

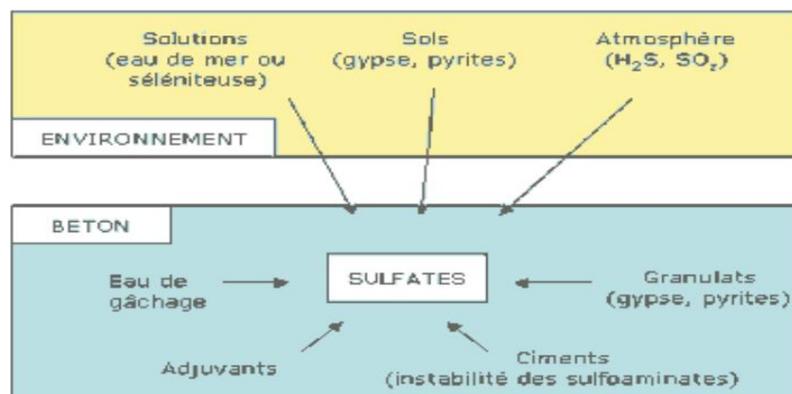
L'attaque sulfate est un processus de dégradation dans lequel les ions sulfates frappent les constituants de la pâte de ciment. Les sels sulfatés solubles dans l'eau, tels que les sulfates alcalino-terreux (calcium, magnésium) et alcalins (sodium, potassium), qui réagissent chimiquement avec les composants du béton, provoquent une attaque sulfatée. L'attaque des sulfates sur le béton peut prendre plusieurs formes, selon le type chimique du sulfate et l'exposition du béton à l'environnement [38]. La réaction sulfatique peut avoir des origines diverses qui dépendent des réactifs en présence et de leur quantité, de leur provenance et concomitance, du type de matériau concerné (bétons, sols traités à la chaux, graves traitées ou non...) (**Figure I.7**). Elle dépend aussi des paramètres liés à l'environnement (forte humidité, zone de marnage, infiltrations ou venues d'eau...). La réaction a pour cause l'action des sulfates en excès sur les aluminates contenus dans la pâte de ciment en présence d'eau. Elle génère, par

combinaisons ioniques, des minéraux sulfatés de type ettringite secondaire (composée de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté, de formule :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ou thaumasite (est un minéral silicate de calcium, contenant des atomes de silicium dans une configuration octaédrique inhabituelle, de formule  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) qui occasionnent expansions et fissurations des ouvrages. Elle ne prend fin qu'à épuisement d'un des réactifs. Ces minéraux formés sont détectables et observables en analyse de laboratoire. La réaction **I.14** est du type :



On différencie :

- **La réaction sulfatique externe** : les sulfates proviennent du milieu extérieur : sols (schistes houillers, sols marno-calcaro-gypseux), eaux souterraines séléniteuses, eaux de mer, matériaux environnants (déchets, engrais...), atmosphère. La réaction progresse du parement vers le cœur de l'ouvrage. Les ouvrages peuvent alors être réparés par piquage et purge avec la mise en œuvre d'un produit de réparation adapté.
- **La réaction sulfatique interne** : les sulfates proviennent de l'ouvrage lui-même (de ses constituants) : ciments, granulats (gypse, pyrite, matériaux de recyclage contenant du plâtre...). Elle affecte l'ouvrage dans sa masse et relève en général d'une cinétique plus rapide que la réaction sulfatique externe. La réparation s'avère ici plus compliquée et la principale action consistera à protéger l'ouvrage des venues d'eau. La réaction peut causer la dégradation totale de l'ouvrage.



**Figure I.7 : L'origine des sulfates.**

### I.1.6. Inhibition de la corrosion des armatures dans le béton

L'emploi des inhibiteurs de corrosion représente l'un des moyens de protection contre la dégradation des structures en béton. Il s'agit d'un procédé pratique ayant un coût modéré. Par conséquent, cette technique ne cesse de gagner du terrain dans différents domaines relatifs à la

protection des métaux, tel que défini par la norme ISO 8044:2020. Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, lorsqu'elle est présente dans le système de corrosion à une concentration appropriée, diminue le taux de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'un agent corrosif ».

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal, de la température et des concentrations utilisées.

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Les classements possibles différencient les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale ou organique.
- Leur mode d'action : adsorption chimique ou électrostatique, formation de composés insolubles, formation d'une couche protectrice à la surface du métal.
- Leur influence sur les réactions de corrosion : inhibiteurs anodiques, inhibiteurs cathodiques ou inhibiteurs mixtes.

#### **I.1.6.1. Inhibiteurs de corrosion inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs de corrosion inorganiques agissent en empêchant les composants anodiques et cathodiques du système de réagir pour provoquer la corrosion. Les sels de zinc, de cuivre, de nickel, d'arsenic et d'autres métaux sont les inhibiteurs de corrosion inorganiques les plus couramment utilisés. Il convient de souligner que, par rapport à d'autres substances, les composés d'arsenic sont très appréciés [39].

De plus, ils peuvent être subdivisés en inhibiteurs de corrosion cathodiques et anodiques en fonction des charges et de l'application. Il est possible que tous les métaux ou formes de corrosion ne répondent pas bien aux inhibiteurs de corrosion inorganiques. En fonction du mécanisme de corrosion particulier, de l'atmosphère et du substrat métallique, leur efficacité peut varier [40].

#### **I.1.6.2. Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont exceptionnellement la classe mixte efficace d'inhibiteurs qui présente des opérations à la fois anodiques et cathodiques de manière simultanée en raison de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, des doubles liaisons conjuguées et des cycles aromatiques [41]. Ces hétéroatomes fonctionnent comme un matériau de noyau actif pour le processus d'adsorption physique et chimique qui se produit à la surface de l'acier, possédant une densité électronique élevée [42]. Grâce au transport de paires libres d'électrons des atomes de l'inhibiteur vers la surface métallique stable, ces molécules présentes dans l'inhibiteur forment un lien plus fort avec l'interface acier-béton, obstruant ainsi le site de corrosion actif empêchant ainsi l'entrée d'espèces destructrices responsables de la

dépassement des barres d'armatures telles que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et la teneur en humidité à la surface de l'acier [43, 44].

#### **I.1.6.3. Inhibiteurs anodiques**

Le terme « inhibiteur de passivation » désigne également les inhibiteurs anodiques. Ils conduisent à une réponse anodique plus faible. Ils soutiennent spécifiquement les surfaces métalliques qui empêchent la réaction anodique. Ils créent également un revêtement adsorbé sur les surfaces métalliques. Lorsque les inhibiteurs de corrosion interagissent avec les ions métalliques sur leur anode, ils génèrent des revêtements d'hydroxyde d'ions métalliques insolubles et imperméables. Les inhibiteurs de corrosion anodique comprennent les nitrates, les molybdates, les chromates de sodium, les phosphates, les hydroxydes et les silicates [45].

#### **I.1.6.4. Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs de corrosion cathodiques empêchent les surfaces métalliques de subir une réaction cathodique pendant le processus de corrosion. Ces inhibiteurs contiennent des ions métalliques qui précipitent sous forme de composés insolubles au niveau des sites cathodiques. Un revêtement dense et adhérent se forme sur la surface métallique, limitant la diffusion d'espèces réductibles dans ces régions. Afin de sauvegarder les sites cathodiques des surfaces métalliques, les hydroxydes insolubles générés y sont déposés. Les oxydes et les sels d'antimoine, d'arsenic et de bismuth qui se déposent sur la zone cathodique dans des solutions acides peuvent être utilisés comme exemples supplémentaires d'inhibiteurs cathodiques. Ces inhibiteurs sont bien connus pour réduire l'émission d'ions hydrogène [46].

#### **I.1.6.5. Inhibiteurs conduisant à la formation d'un film (Inhibiteurs mixtes)**

Les inhibiteurs mixtes annulent à la fois les réactions anodiques et cathodiques et réduisent le taux de corrosion en formant un mince film hydrophobe protecteur sur toute la surface du métal grâce à un mécanisme d'adsorption [47]. Plusieurs inhibiteurs mixtes sont des composés organiques tels que les amines et les alcanolamines capables d'être appliqués aussi bien comme inhibiteurs mélangés sur le béton frais, que comme inhibiteurs appliqués sur la surface du béton qui migrent à l'intérieur [48].

#### **I.1.7. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton**

L'efficacité d'un grand nombre de produits chimiques utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les armatures du béton est étudiée depuis les années 60 [49]. Historiquement, parmi les substances utilisées avec succès comme inhibiteurs de corrosion pour le béton armé, on peut citer :  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{FPO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , qui sont tous d'origine minérale [50]. Le  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  présente d'excellents résultats comme inhibiteur de corrosion de l'acier [51, 52].

Même si ces composés inorganiques ont démontré d'excellentes performances dans la protection du béton armé contre la corrosion, ils contiennent des toxicités non négligeables et leur application constitue donc un danger pour la santé humaine et l'environnement. Pour résoudre ce problème, plusieurs groupes de recherche ont concentré leurs efforts sur l'application de molécules organiques comme inhibiteurs de corrosion [53-55].

V. Saraswathy et coll. [56] ont étudié le comportement de la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), la triéthanolamine (TEA) en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les structures renforcées du béton. Le cinnamaldéhyde (CA), le salicylaldéhyde (SA), [57] ou le triéthylphosphate (TEP) [58], le tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFB), le tétrafluoroborate de 1-butyl-1-méthylpipéridinium (BMPTFB) [59] ont été aussi étudiés. Dans tous les cas, quels que soient leur structure, les conditions employées, la composition de la solution interstitielle synthétique, la teneur en NaCl, les molécules testées sont des inhibiteurs de corrosion organiques de type mixte.

L'emploi de la diéthanolamine (DEA) a également été rapporté par H.I. Owamah et coll. [60]. Ils ont montré que lorsque cette amine est utilisée à 3,2 % en poids de ciment, elle augmente d'une part la résistance à la compression et la résistance à la traction fendue du béton armé et d'autre part elle réduit le taux de corrosion de 7,456 à 4,305 mm/an. De la même manière, les molécules d'amino-alcool, de diméthylaminoéthanol, également connu sous le nom de diméthyléthanolamine (DMEA), et des composés à base d'amino-carboxylate, de sel tétrasodique d'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA-Na<sub>4</sub>), ont également montré des résultats prometteurs [61].

Récemment, F. Bolzoni et coll. [62] ont examiné l'application de la diméthyléthanolamine (DMEA), de la triéthylènetétramine (TETA), de l'asparagine, du benzoate de sodium, de la glutamine de sodium, du glutamate de sodium et du tartrate de sodium comme inhibiteurs de corrosion dans des solutions alcalines contaminées par 1 mol/L de NaCl. Dans le béton, certaines de ces substances ont augmenté la valeur seuil de chlorure (CTV) jusqu'à 2 % par rapport au poids du ciment et d'autres l'ont augmentée jusqu'à quatre fois.

De leur côté, G. Raffaini et coll. [63] ont effectué des simulations de dynamique moléculaire et de mécanique moléculaire de TETA où ils ont confirmé la formation de film entre cette tétramine, la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeO(OH)) et la surface du fer.

L'utilisation du DMEA a également été rapportée par M. Hassoune et coll. [64]. Ils ont constaté qu'à une concentration de 0,125 mol/L, la valeur seuil du chlorure (exprimée en rapport [Cl]/[OH]) augmente de 0,35 à 1,4. Cette augmentation de la valeur seuil du chlorure en présence de DMEA confirme l'efficacité de cet inhibiteur de corrosion organique pour

maintenir l'interface métal/solution dans un état passif. De même, le dodécylbenzène sulfonate de sodium à une concentration de 0,83 mmol/L dans une solution poreuse saturée a montré une efficacité d'inhibiteur de corrosion de 85,7 % pour l'acier Q235 à température ambiante [65].

Des molécules à base de glucides ont également été évaluées comme inhibiteurs de corrosion. Par exemple, la gomme arabique nanoparticulaire présente dans du béton exposé à un environnement CO<sub>2</sub> une efficacité d'inhibition de 94,5 % [66].

La gomme de caroube a également été testée en utilisant des mesures électrochimiques par A. Jano et coll. [67]. Ils ont constaté que l'ajout de cette gomme diminue le taux de corrosion.

Quatre dérivés carboxylates avec un nombre différent de groupes carboxyliques ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans la solution poreuse synthétique contenant 0,5 mol/l de NaCl. Les acides acétique, tartrique, citrique et éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à une concentration de 0,125 mol/L ont montré des efficacités d'inhibition comprises entre 71,5 et 83,5 % [68]. Ils ont aussi constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du nombre de fragments carboxyliques. Ils ont démontré que la formation d'une couche de composés de coordination Fe-acide carboxylique près de la surface métallique agit comme une barrière physique et répulsive envers les ions chlorures. Les résultats obtenus montrent aussi que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs affecte l'adsorption des molécules à proximité de la surface métallique.

De leur côté, V.E. Kasatkin et coll. [69] ont montré que l'ajout de l'acide ascorbique à une concentration de 1 g/L inhibe la corrosion des barres d'armatures en acier dans la solution interstitielle en présence de 3 % de NaCl. Ils ont constaté que l'inhibition diminue après un mois. La diminution peut être attribuée à la dégradation de l'acide ascorbique. De même, C. Argiz et coll. [70] et N.K. Brix et coll. [71] ont rapporté des résultats intéressants pour ce composé. Le premier groupe a découvert une efficacité d'inhibition de 97,3 % lorsque l'acide ascorbique est utilisé à une concentration de 0,001 mol/L et le second a déterminé qu'à une concentration de 0,1 g/L, le composé acide se comporte comme un inhibiteur de type anodique. Ils ont révélé que, dans les conditions utilisées, l'acide organique présente une efficacité d'inhibition de 88,9 %.

Il est connu que la présence d'hétéroatomes, les paires d'électrons  $\pi$  ou les deux au sein d'une molécule augmente l'activité d'inhibition de la corrosion des composés organiques. Les paires d'électrons isolés sur les atomes N ou les électrons  $\pi$  exposés d'une liaison multiple jouent un rôle important dans le mécanisme d'inhibition, notamment dans la formation d'un film protecteur sur la surface métallique. À cet égard, A. Mohamed et coll. [72] ont analysé le

comportement d'inhibition de la corrosion de plusieurs molécules organiques contenant différents groupes fonctionnels. Ils ont découvert que les composés organiques comportant des électrons  $\pi$  dans un groupe fonctionnel avaient de meilleures performances. De même, H. Assad et A. Kumar [73] ont rapporté l'effet de différents groupes fonctionnels de composés organiques sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans différents milieux. Ils ont conclu que les composés aromatiques contenant des atomes d'azote sont efficaces pour inhiber la corrosion.

M. Zaid et coll. [74] ont publié une brève revue de différents hétérocycles organiques contenant de l'azote capables d'inhiber la corrosion. Certains d'entre eux n'ont pas été testés comme inhibiteurs de corrosion pour le béton armé, mais les résultats rapportés en font de bons candidats. Ces différents dérivés du benzimidazole et du triazole ont montré des efficacités d'inhibition de la corrosion pour l'acier au carbone allant de 72 à 97 % lorsqu'ils sont utilisés à des concentrations allant de 0,5 à 50 mmol dans HCl 1 mol/L.

Un exemple d'application de composés organiques azotés comme inhibiteurs de corrosion pour le béton armé sont les travaux de A. Tiwari et coll. [75]. Ils ont constaté que la 2-aminopyridine et l'acide 4-aminobenzoïque sont très efficaces pour réduire le taux de corrosion des barres d'armatures en acier immergées dans la solution poreuse carbonatée en présence d'ions chlorures. Les efficacités d'inhibition obtenues pour les deux inhibiteurs de corrosion organiques étaient supérieures à 99 %.

L. Dacio et coll. [76] ont évalué le comportement du 1-benzyle-4-phényl-1H-1,2,3-triazole (BPT) à la corrosion de barres d'armature en acier immergées dans la solution interstitielle des pores. Ils ont découvert qu'à une concentration de 3 mmol/L et en présence de 2 mol/L de NaCl, le BPT a une efficacité d'inhibition de 85,2 %.

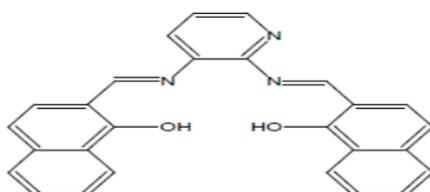
Dans notre laboratoire (laboratoire d'Électrochimie d'Ingénierie, Moléculaire et Catalyse Redox (LEIMCR)), quelques bases de Schiff synthétisées et caractérisées pour la première fois, par différentes méthodes physico-chimiques ont été étudiées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence d'ions chlorures.

Le composé organique base de Schiff, le 4-(3-hydroxy-naphtalène-2-ylimino)-pentan-2-one, a été préparé par une simple réaction de condensation entre le 3-amino-2-naphtol et l'acétylacétone dans du méthanol à reflux. L'imine aromatique a montré une efficacité d'inhibition de 93 % lorsqu'elle est utilisée à une concentration de 0,1 mmol/L en présence de 0,5 mol/L de NaCl [77].

N. Belhadj [78] a synthétisé trois composés organiques bases de Schiff à base d'aminophenol. L'étude de l'inhibition de la corrosion au moyen de ces trois imines bases de

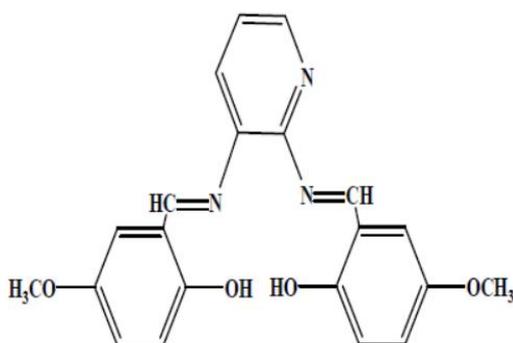
Schiff a montré que ces composés présentent des taux d'inhibition élevés en absence et en présence de chlorures. La fixation de l'inhibiteur se fait par sa fonction active. Le doublet libre de l'imine établit probablement une liaison chimique avec la surface métallique, et le reste de la molécule renforce cette liaison par des liaisons électrostatiques dues au pouvoir donneur d'électron des substituants.

De son côté, R. Benramdane [79] a préparé une base de Schiff dérivée du 2,3-diaminopyridine (**Schéma I.2**). Cette base de Schiff a été testée comme inhibiteur de corrosion dans une solution interstitielle de béton en milieu agressif contenant des ions chlorures et sulfates. L'étude a montré que le composé présente des taux d'inhibition élevés dans les deux milieux (92.04, 89.21 (%))



**Schéma I.2:** Bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé par le ligand bis [5-méthoxy salicylidène]-2,3-diiminopyridine (**Schema I.3**) et son complexe de fer montre qu'ils présentent des taux d'inhibition élevés (**80.60%**, **64.38%**). L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier F10 obéit à l'isotherme de Langmuir [80].



**Schéma I.3 :** Bis [5-méthoxy salicylidène]-2,3-diiminopyridine

De son côté, S. Saadoune a synthétisé deux composés organiques bases de Schiff à base du 2,4-pentanedione [81]. Les résultats électrochimiques ont montré que les deux inhibiteurs utilisés en milieu simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé dans une solution

contenant des ions chlorures, sont des inhibiteurs anodiques. Ils ont des efficacités importantes contre la corrosion de l'acier même à des faibles concentrations (95.35 %, 92.84 %).

Par ailleurs M. Berarma [82] a préparé une base de Schiff dérivée d'aminophenol et a étudié son action inhibitrice sur l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé dans solution soit en absence ou en présence de chlorures et sulfates. Les résultats obtenus ont montré que ce composé présente des taux d'inhibition élevés (70.05 % , 69.01 %)

## **I.2. Généralités sur l'activité antibactérienne**

### **I.2.1. Introduction**

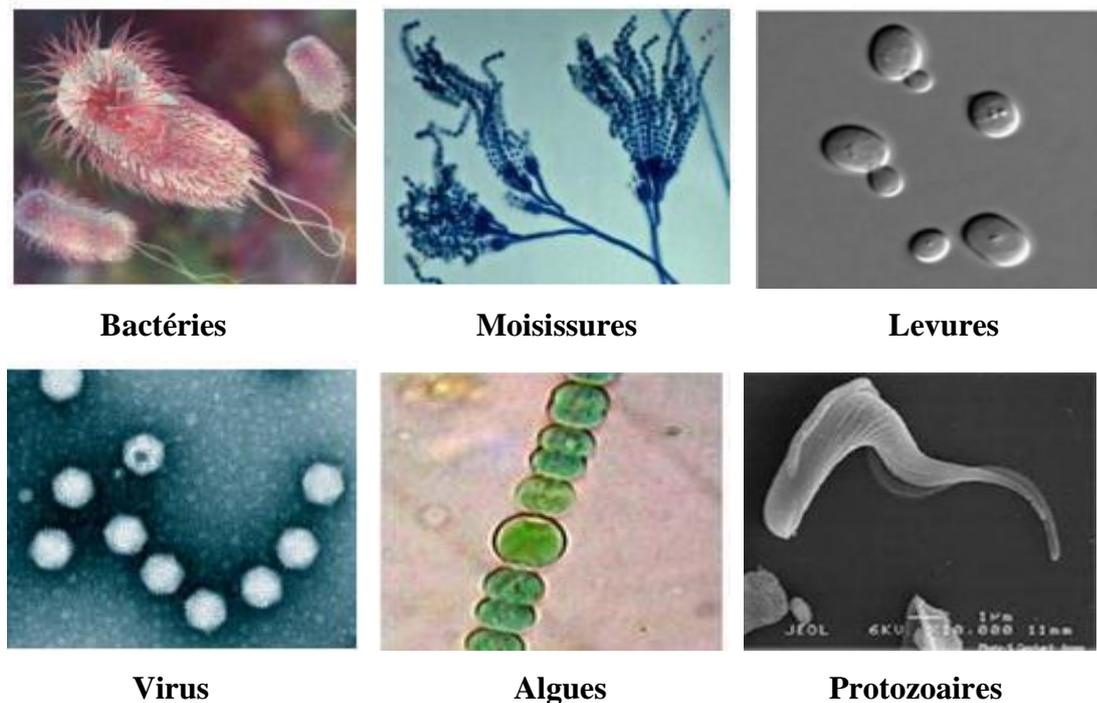
Les bases de Schiff sont une classe importante de ligands qui aident à élucider les mécanismes de diverses réactions dans les systèmes biologiques et chimiques. Elles ont des valeurs médicinales significatives et jouent un rôle crucial contre les organismes avec de larges variétés applications, telles qu'antifongiques, antimicrobiens et antioxydants [83].

La lutte contre les bactéries constitue une nécessité pour protéger l'état de santé de l'humanité, mais malheureusement les bactéries sont en développement génétique permanent, cette caractéristique leur permet d'acquérir une résistance aux antibiotiques. Pour ces raisons, la demande de nouveaux et de meilleurs composés chimiques ayant une activité antimicrobienne est aujourd'hui un domaine important de la recherche [84].

### **I.2.2. Les micro-organismes**

Les micro-organismes, aussi appelés microbes, germes et protistes, forment des ensembles d'organismes vivants microscopiques, invisibles à l'œil nu. C'est leur seul point commun, car ils diffèrent et varient par leur morphologie, leur physiologie, leur mode de reproduction et leur écologie. Les microorganismes peuplent tout notre environnement (**Figure I.8**). Ils sont présents dans l'air, dans l'eau ainsi que sur tous les objets qui nous entourent [85]. On retrouve donc sous le terme « microorganismes » :

- Bactéries (bacteria et archaea, procaryotes)
- Mycètes (levures et moisissures, eucaryotes)
- Protozoaires (eucaryotes): Ce sont les animaux unicellulaires.
- Algues microscopiques (eucaryotes): Ce sont des végétaux unicellulaires. Les virus sont considérés comme des micro-organismes non vivants, acellulaires. Ce sont des éléments faits d'une capsule en protéines contenant du matériel génétique. De ce fait, ils ne sont généralement pas considérés comme des êtres vivants [86]



**Figure I.8** : Image microscopiques des différents micro-organismes [87]

### I.2.3. Les bactéries

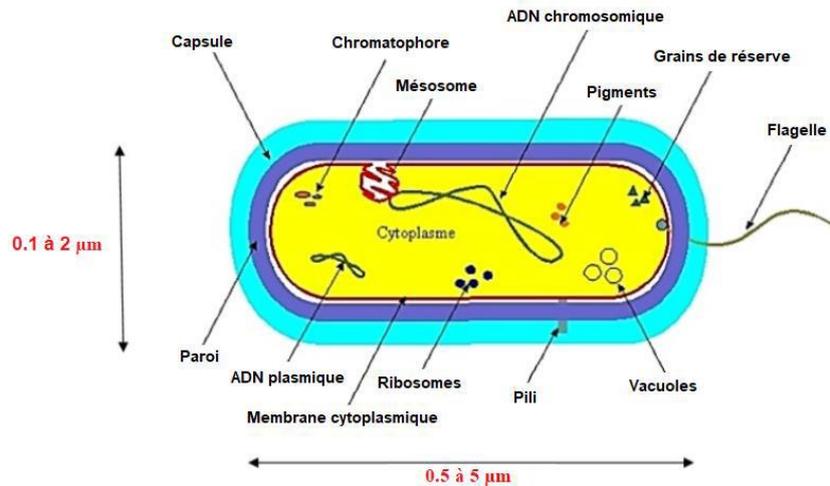
#### I.2.3.1. Structure des bactéries

Les bactéries sont parmi les plus anciens et les plus abondants êtres vivants sur terre, observées la première fois par A. Van Leeuwenhoek [88, 89]

Ce sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes. La nature procaryote d'un organisme peut être schématisée en quatre points :

- La présence d'une paroi
- L'absence de membrane nucléaire
- L'absence de membranes internes dans le cytoplasme, à l'exception des planctomycètes
- Certaines caractéristiques des constituants du cytoplasme.

Les cellules bactériennes sont entourées par une membrane plasmique doublée d'une paroi. A l'intérieur de la cellule, se trouve le matériel génétique, composé d'un chromosome bactérien circulaire (**Figure I.9**).



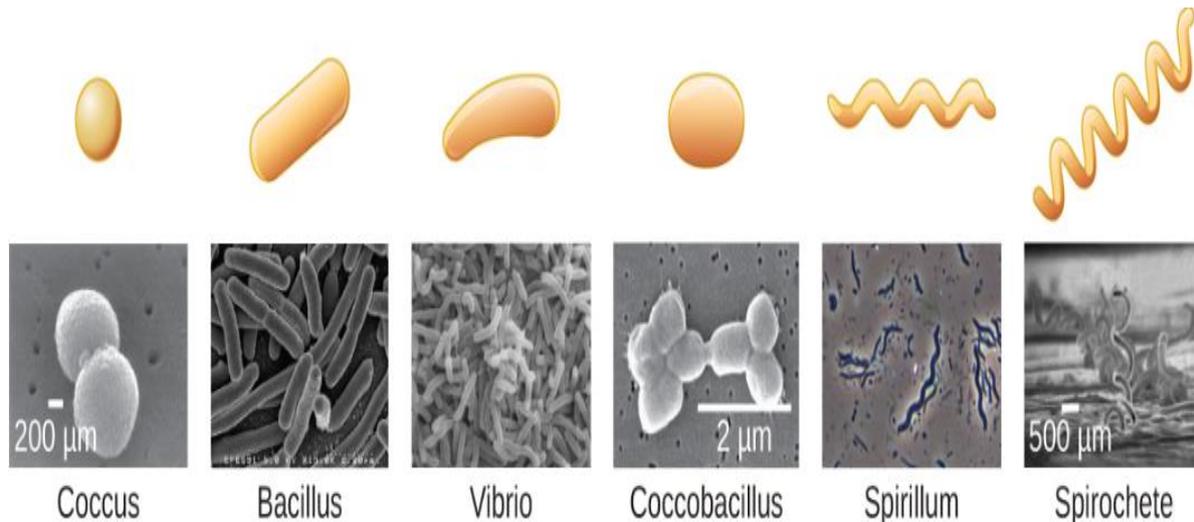
**Figure I.9: Exemple d'une structure bactérienne [90]**

L'enveloppe est constituée d'une membrane plasmique (face interne, ou cytoplasmique), et d'une paroi (face extérieure), une structure essentielle des procaryotes, qui définit leur forme et assure l'intégrité cellulaire. La paroi est formée d'un polymère complexe, le peptidoglycane (ou muréine) chez les Bactéries, ou pseudo-muréine chez certaines Archées. On décrit des variations de structure dans l'enveloppe chez certaines classes de bactéries :

- Chez de nombreuses classes de Bactéries Gram négatives, la paroi est entourée d'une membrane plasmique externe.
- Chez d'autres Bactéries, à l'enveloppe s'ajoute un autre revêtement, la capsule, constituée de polysaccharides très hydratés, qui joue un rôle protecteur important.

Sur la surface de la paroi sont présentes un certain nombre de structures ayant différents rôles (Flagelle, Pili, Fimbriae) [91].

La plupart des bactéries sont soit sphériques (en forme de coque), comme *Staphylococcus aureus*, soit allongées (en forme de bacille), comme *Escherichia coli*. Il existe également des bactéries spiralées du genre tréponème (**Figure I.10**).



**Figure I.10: Différentes formes des bactéries**

### I.2.3.2. Bactéries utilisées pour l'activité antibactérienne

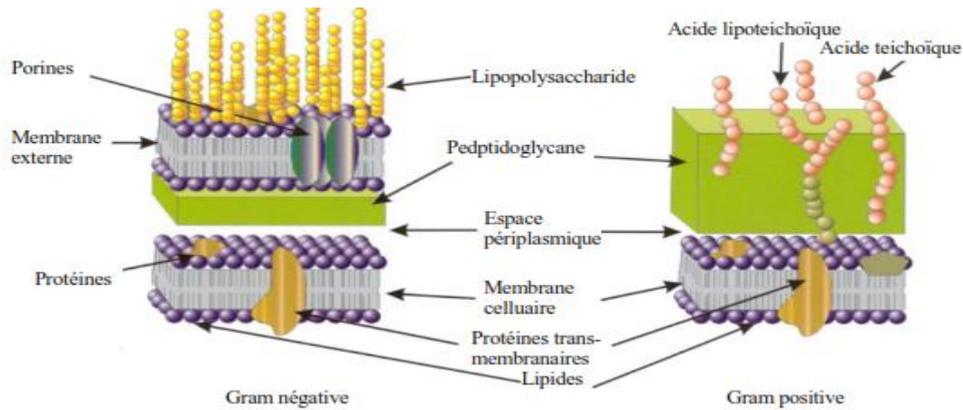
Un élément important de la structure des bactéries est leur paroi cellulaire. C'est une structure rigide qui est à l'origine de la forme de la cellule bactérienne et la protège des variations de pression osmotique [92].

Les parois cellulaires de nombreux agents pathogènes ont des constituants qui contribuent au pouvoir pathogène. La paroi peut protéger une cellule contre des substances toxiques, elle est aussi le site d'action de plusieurs antibiotiques.

Sur la base d'une coloration développée par H. C. Gram en 1884, il apparaît évident que les bactéries se divisent en deux groupes majeurs. Les bactéries Gram-positives se colorent en violet-pourpre tandis que les bactéries Gram-négatives se colorent en rose ou rouge [93].

On distingue (**Figure I.11**) :

- Les bactéries Gram négatif (**Gram -**) : Leur paroi possède un peptidoglycane fin localisé en-dessous d'une bicouche phospholipidique (*Escherichia coli*).
- Les bactéries Gram positif (**Gram +**) : Leur paroi est composée essentiellement d'un peptidoglycane ou muréine épais (*Staphylococcus aureus*) [94].



**Figure I.11: Structures de la paroi chez les bactéries Gram négatif et Gram positif [95]**

Les parois épaisses des bactéries Gram-positives sont constituées principalement de peptidoglycane qui contient souvent un pont interpeptidique. Ces parois contiennent généralement, en plus, une grande quantité d'acides teichoïques. Les acides teichoïques sont fixés de façon covalente soit au peptidoglycane lui-même, soit aux lipides de la membrane cytoplasmique (lipoteichoïques). Les bactéries Gram-positives n'ont pas d'espace périplasmique abondant, mais elles peuvent avoir un périplasm, qui contient relativement peu de protéines [96]. Les parois des bactéries Gram- sont beaucoup plus compliquées que celles des Gram+. La couche fine de peptidoglycane, adjacente à la membrane cytoplasmique et limitée de part et d'autre par l'espace périplasmique. Cet espace contient des enzymes et des protéines périplasmiques (enzymes hydrolytiques, protéines de transport) [97].

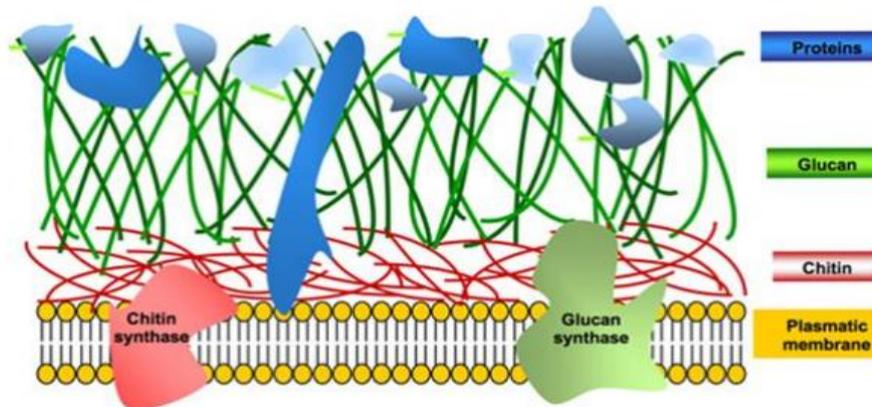
### I.3. Généralités sur l'activité antifongique

Les champignons, ou les mycètes, sont des organismes unicellulaires ou pluricellulaires dont les cellules possèdent un noyau (eucaryote), se nourrissent par absorption et utilisent le carbone organique comme source de carbone (ce sont des hétérotrophes). Leur paroi cellulaire contient typiquement de la chitine et du glucan. Ils peuvent se reproduire de façon sexuée et/ou asexuée [98].

Ces champignons, communément appelés « moisissures », sont des assemblages de filaments mycéliens et d'organes fructifères qui ont la capacité de coloniser divers substrats (végétaux, papier, cuir, murs...). Il s'agit d'organismes hétérotrophes (nécessitant de l'azote et du carbone pour se développer). Les champignons filamenteux peuvent être pluricellulaires ou unicellulaires (les levures). Les champignons sont des microorganismes filamenteux, dont l'élément structural est l'hyphe, plusieurs hyphes formant le mycélium ou thalle [99].

Le règne des champignons est composé de quatre phylas : Chytridiomycota, Zygomycota, Ascomycota et Basidiomycota [100].

Les champignons filamenteux possèdent une paroi constituée essentiellement de polysaccharides, de glycoprotéines et de mannoprotéines (**Figure I.12**). Les polysaccharides sont majoritairement la chitine, polymère de molécules de N-acétylglucosamine liées entre elles par une liaison de type  $\beta$ -1,4, et les glucanes, polymères de molécules de D-glucose liées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1). Ces deux polysaccharides assurent la protection des moisissures vis-à-vis des agressions du milieu extérieur. La chitine joue un rôle dans la rigidité de la paroi cellulaire, les glycoprotéines jouent un rôle dans l'adhérence et les mannoprotéines forment une matrice autour de la paroi [101].



**Figure I.12:** Schématisation de la structure de la paroi fongique

Les champignons se divisent en deux groupes essentiels ; pathogènes et phytopathogènes

### I.3.1. Classification

En mycologie médicale, il est pratique de distinguer plusieurs catégories de champignons potentiellement pathogènes pour l'homme, en fonction de leur morphologie [102].

#### I.3.1.1. Les levures

Ce sont des organismes microscopiques, unicellulaires, à multiplication asexuée par bourgeonnement (blastospores), qui produisent parfois du mycélium et du pseudo-mycélium. Il s'agit d'organismes hétérotrophes ; qui ne peuvent se développer qu'en présence de matières organiques [103]. Elles sont représentées essentiellement par *Candida*, mais il y a aussi *Cryptococcus*, *Trichosporon*, *Malassezia* et *Saccharomyces* [104].

#### I.3.1.2. Les champignons filamenteux

Ces organismes ont un système de filaments : des hyphes. Ils sont à multiplication asexuée par production de spores et fragmentation des hyphes [105].

On en distingue deux types :

✓ *Aspergillus*, *Fusarium*, *Histoplasma capsulatum*, *Penicillium* ...etc.

✓ Les dermatophytes : qui sont des champignons kératinophiles, représentés par trois (03) genres : Trichophyton, Microsporum et Epidermophyton [106].

### I.3.1.3. Les champignons à filaments septés

Cette catégorie comprend :

#### ❖ Les champignons à filaments hyalins :

- Aspergillus, Fusarium, Scedosporium, Acremonium, Paecilomyces, Scopulariopsis...etc
- Les dermatophytes : qui sont des champignons kératinophyles, représentés par 03 genres : Trichophyton , Microsporum et Epidermophyton [107].

❖ **Les champignons dimorphes** : Il apparaît dans l'environnement, notamment dans le sol, sous forme des fils, et provoque l'apparition de germes dans les tissus humains, et il existe sous forme de levure. Ces champignons proviennent de régions tropicales ou subtropicales. [108].

- Les dematiaceae à filaments bruns : Exemple : Alternaria, Exophiala, Bipolaris ... etc

#### ❖ Les champignons à filaments aseptés

Ils sont représentés par la classe des zygomycètes (Rhizopus, Mucor, Absidia...etc.) Responsables des mucormycoses [109].

### I.3.2. Mécanismes de la résistance aux antifongiques

Il existe deux types de résistances chez les champignons :

- **La résistance intrinsèque** : naturellement présente chez toutes les souches d'une même espèce ou d'un même genre.
- **La résistance acquise** : induite par un processus de sélection génétique sous l'effet de l'application répétée d'un antifongique. La résistance intrinsèque peut être due à une absence de concentration de l'antifongique dans la cellule ou à une faible affinité de l'antifongique pour sa cible [110].

La résistance acquise est un processus dynamique qui peut potentiellement être observé chez n'importe quelle espèce fongique et vis-à-vis de n'importe quelle molécule antifongique [111].

Les mécanismes moléculaires qui rendent compte de ce mode de résistance incluent :

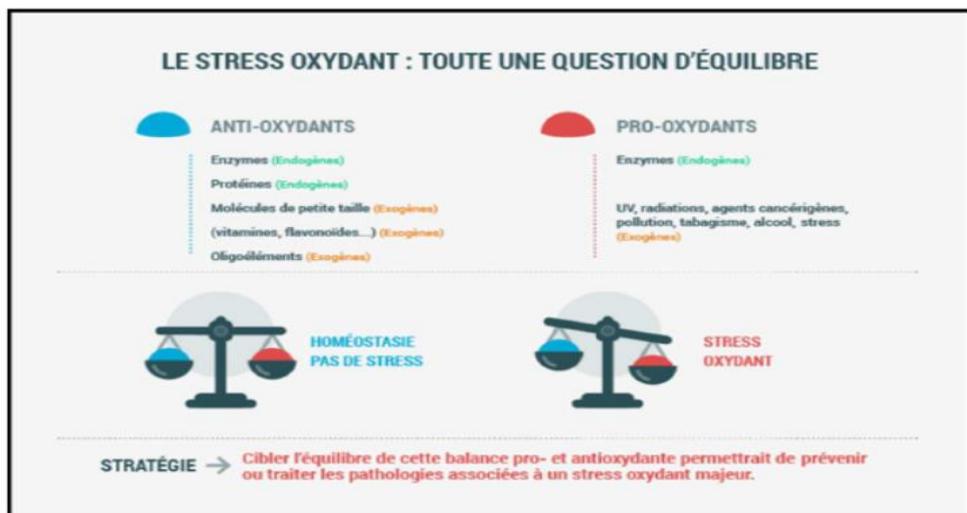
- La modification de la cible de l'antifongique (liée à une ou plusieurs mutations du gène codant pour la cible).
- La surexpression de la cible de l'antifongique (par exemple liée à une modification du promoteur du gène).
- La surexpression de pompes membranaires d'efflux (qui réduisent rapidement la concentration d'antifongiques dans la cellule fongique).

## I.4. Généralités sur l'activité antioxydante

L'intérêt thérapeutique croissant des antioxydants, spécialement ceux qui empêchent certains effets néfastes des radicaux libres sur le corps humain, notamment le vieillissement cellulaire, les maladies cardiovasculaires et des problèmes du système immunitaire. Nos cellules et tissus peuvent être soumis à une grande variété d'agressions physiques (traumatisme, irradiation, hyper ou hypothermie), chimiques (acidose, toxines) et métaboliques (exposition à des xénobiotiques, privation d'un facteur hormonal ou de croissance). La plupart de ces agressions débouchent sur une expression commune appelée stress oxydant, dû à l'exagération d'un phénomène physiologique, normalement très contrôlé, et la production de radicaux dérivés de l'oxygène [112].

### I.4.1. Définition du stress oxydant

Le stress oxydatif a été défini comme une perturbation du système antioxydant/oxydant. Ce qui conduit à des dommages cellulaires irréversibles [113] (**Figure I.13**). Cette perturbation peut avoir diverses origines, telle que la surproduction endogène d'agents pro-oxydants d'origine inflammatoire, un déficit nutritionnel en antioxydants ou une exposition environnementale à des facteurs pro-oxydants comme la pollution, un contact avec le rayonnement gamma, ultraviolet ou même l'ozone, certains pesticides et solvants, métaux toxiques, exercice intense ou mal géré, consommation de tabac et d'alcool et aussi prise des médicaments [114].



**Figure I.13** : Stress oxydant

Cependant, le stress oxydatif est un fonctionnement de l'organisme qui est normal tant qu'il ne dépasse pas certaines limites. En effet, tous les organismes vivants qui consomment de l'oxygène produisent des radicaux libres qui sont de petites substances chimiques très oxydées

par le contact avec l'oxygène, et dont nos cellules savent normalement très bien se débarrasser. Le stress oxydatif devient anormal lorsque les cellules sont soit dépassées par la quantité de radicaux libres à éliminer, soit ne disposent pas de ressources anti-oxydantes (vitamines, oligoéléments, enzymes) suffisantes pour les éliminer [115].

#### I.4.2. Radicaux libres et espèces réactives

Les radicaux libres sont définis comme des atomes, des molécules ou des parties de molécules contenant un ou plusieurs électrons non appariés dans leurs orbitales extérieures. Ils se caractérisent par une très courte demi-vie et un degré considérable de réactivité [116]. Cette molécule est très instable et réagit rapidement avec d'autres composants, essayant de capturer l'électron nécessaire pour acquérir la stabilité. Une réaction en chaîne débute lorsqu'un radical libre attaque la molécule stable la plus proche en lui arrachant son électron, et la molécule attaquée devient elle-même un radical libre [117].

Les espèces réactives oxygénées (ERO), classe spécifique de radicaux, incluant les radicaux libres comme le radical hydroxyl ( $\text{OH}\cdot$ ), le radical superoxyde ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) et sa forme protonnée ( $\text{HO}_2\cdot$ ), le radical peroxy ( $\text{ROO}\cdot$ ). Ainsi que les espèces non radicalaires comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), sont produites par divers mécanismes physiologiques à dose raisonnable (Figure I.14) [118]. Ces espèces réactives de l'oxygène doivent être neutralisées immédiatement par différents systèmes antioxydants [119].

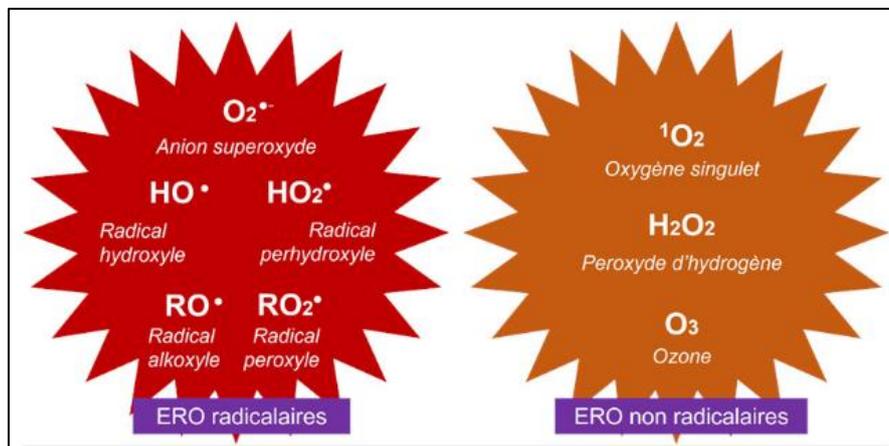


Figure I.14 : Espèces Réactives de l'Oxygène (ERO).

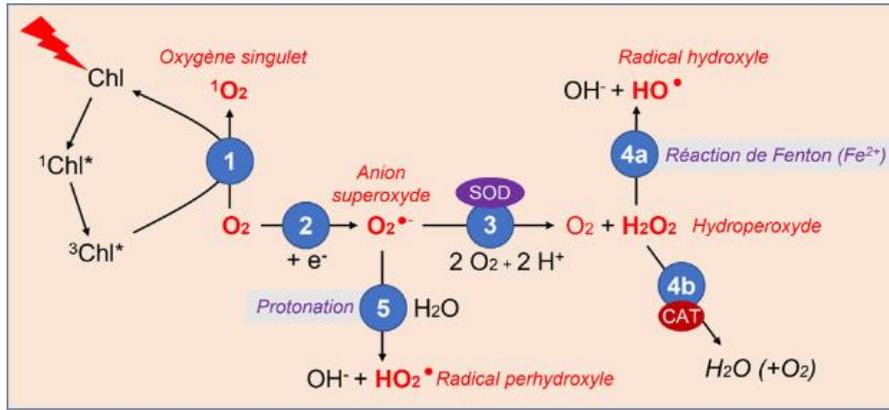
#### I.4.3. Origines des espèces réactives de l'oxygène

Il existe deux sources différentes de ces radicaux libres :

##### ✓ Production endogène

La chaîne respiratoire mitochondriale, dans laquelle les êtres aérobies puisent leur énergie, joue un rôle capital dans la cellule en couplant l'oxydation de coenzymes transporteurs

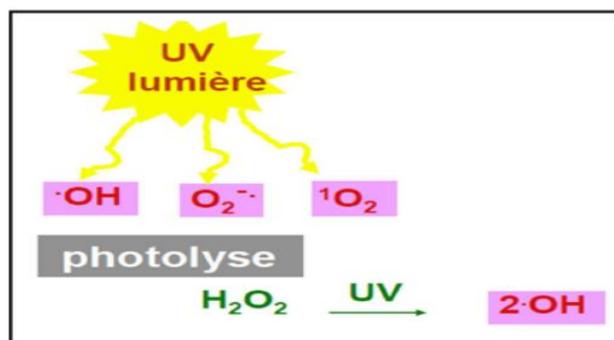
d'hydrogène ou d'électrons avec la phosphorylation de l'ADP (Adenosine DiPhosphate) en ATP (Adenosine TriPhosphate). Les conséquences de cette activité mitochondriale sont doubles et paradoxales. D'une part, la mitochondrie fournit à la cellule une source d'énergie importante puisque 36 molécules d'ATP à haut potentiel énergétique sont générées lors de la réduction de l'oxygène. Par contre, dans les conditions physiologiques, environ 0,4 à 4 % d'électrons s'échappent, réagissent directement avec l'oxygène dissous dans le cytoplasme et donnent naissance à des ERO (**Figure I.15**) [120].



**Figure I.15** : Formation des espèces réactives résultant d'une réduction progressive de l'oxygène.

✓ **Formation par voie exogène**

Les ERO peuvent également être générés par différents agents non enzymatiques comme les rayonnements UV induisant la synthèse de radicaux libres ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $OH^{\cdot}$ ) et des molécules génératrices de radicaux libres ( $H_2O_2$ ) par l'intermédiaire d'agents photosensibilisants, ainsi que les radiations ionisantes (**Figure I.16**). L'ingestion d'alcool ou de médicaments est suivie de la formation de radicaux libres selon divers mécanismes, dont les structures peuvent jouer le rôle d'accepteurs et de donneurs d'électrons [121].



**Figure I.16** : Radiations UV de la lumière.

✓ **Les ions métalliques :** Il a été démontré que les sels du fer (II) et de cuivre (I) catalysent la transformation de  $H_2O_2$  en  $OH^\bullet$ . La plupart de fer dans le corps est séquestré dans l'hémoglobine ou autres des protéines de transport, et le cuivre est étroitement lié aux acides aminés ou aux petits peptides [122].

#### I.4.4. Les antioxydants

La génération incontrôlée de ROS peut conduire à leur accumulation dans les cellules, provoquant un stress oxydatif. Les cellules ont donc développé des mécanismes antioxydants pour se protéger contre les dommages oxydatifs médiés par les ROS. Un antioxydant est défini comme une molécule capable de ralentir ou d'empêcher l'oxydation d'autres molécules, ou comme toute substance qui, lorsqu'elle est présente à de faibles concentrations par rapport à celles d'un substrat oxydé de manière significative, retarde ou empêche l'oxydation de ce substrat [123].

Les systèmes antioxydants dans l'organisme sont classés en deux grands groupes, les antioxydants enzymatiques et les antioxydants non enzymatiques.

##### a. Antioxydants enzymatiques

Les antioxydants enzymatiques comprennent la superoxyde dismutase (SOD), la catalase (CAT) et le glutathion peroxydase (GPx) qui agissent comme la première ligne de défense de l'organisme contre les ROS en catalysant leur conversion en espèces moins réactives ou stables [124].

##### b. Antioxydants non enzymatiques

Les antioxydants non enzymatiques sont divisés en antioxydants métaboliques et antioxydants nutritifs. Les antioxydants métaboliques (antioxydants endogènes) sont produits par le métabolisme corporel tel que le glutathion, l'acide lipoïde, la Larginine, etc. Considérant que les antioxydants nutritifs (antioxydants exogènes) ne peuvent pas être produits dans l'organisme et doivent être apportés par des aliments ou des suppléments tels que la vitamine E, la vitamine C, les caroténoïdes, Polyphénols et autres antioxydants [125].

Il y a d'autres classes des antioxydants :

➤ **Antioxydants Naturels :** Il existe deux sources d'antioxydants dans la nature. Le premier est obtenu grâce à l'alimentation, qui comprend des fruits et légumes riches en vitamines C, E, caroténoïdes, ubiquinone, flavonoïdes, glutathion ou acide lipoïque. L'autre, en revanche, est endogène et est constitué de protéines (ferritine, transferrine, céruloplasmine, albumine), d'enzymes (superoxyde dismutase, glutathion peroxydase, catalase) et de systèmes qui réparent les dommages oxydatifs, comme les enzymes antioxydantes [126].

➤ **Antioxydants Synthétiques** : Les antioxydants de synthèse comme le 3,5-ditertiobutyl-4-hydroxytoluène (BHT 321) et le L'hydroxyanisole butylé (BHA 320) sont autorisés dans certains aliments car ils sont solubles dans les lipides et résistent bien à la chaleur. Ils fonctionnent ensemble. Le tertiobutyl-hydroxyquinone (TBHQ) est moins soluble dans les graisses que le gallate de propyle (PG), à l'avantage d'être relativement soluble dans l'eau, mais à l'inconvénient d'être peu soluble dans les lipides, peu résistant à la chaleur et de produire des sels de couleur foncée avec le fer. Le nitrite possède des qualités antioxydantes et peut également être utilisé pour créer des nitrosamines qui sont cancérigènes. Les polyphosphates et les dérivés d'acide citrique sont les chélateurs de métaux les plus courants et les plus efficaces [127].

#### I.4.4.1. Mécanismes d'antioxydation

Le mécanisme par lequel les antioxydants remplissent leur fonction consiste essentiellement à neutraliser ou à appairer les spins électroniques des oxydants qui peuvent être des radicaux libres, des ROS ou des RNS. Cette neutralisation contrôle les dommages oxydatifs et peut opérer de plusieurs manières, notamment piégeage direct des radicaux libres [128].

1. Le nettoyage et l'extinction des ROS et des RNS,
2. Activer les enzymes antioxydantes.
3. Catalyseurs métalliques chélateurs.
4. Séquestration des ions de métaux de transition.
5. Réduire les radicaux alpha-tocophérol.
6. Inhiber les oxydases.
7. Atténuer le stress oxydatif provoqué par l'oxyde nitrique.
8. Fin des réactions en chaîne par les radicaux libres.
9. Réparer les molécules des dommages causés par les radicaux.

Au niveau moléculaire, toutes les opérations mentionnées ci-dessus sont effectuées via cinq mécanismes antioxydants connus qui peuvent être démontrés à l'aide de théories de transfert électron-proton impliquant des opérateurs thermodynamiques pour décrire les réactions antioxydantes.

Selon leur mode d'action, les antioxydants sont classés en deux catégories :

- Antioxydants primaires ou anti-radicalaires
- Antioxydants secondaires ou préventifs

#### I.4.4.2. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

La capacité à piéger les radicaux libres par rapport à un atome d'hydrogène ou à un électron et à stabiliser les espèces formées est connue sous le nom d'activité antioxydante. La mesure de l'activité antioxydante dans le système biologique peut être effectuée de diverses manières *in vitro*, mais cela reste extrêmement difficile *in vivo* [129].

Il existe deux mécanismes qui permettent de les classer en deux groupes : soit par l'échange d'atomes d'hydrogène soit par le transfert d'un simple électron. Parmi ces techniques, nous citons :

1. La méthode d'ORAC (Capacité d'absorbance du radical de l'oxygène).
2. La méthode TEAC (Capacité antioxydante équivalente de Trolox).
3. La méthode FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants).
4. La méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl).
5. La méthode TRAP (Paramètre du piégeage du radical total).

Ces techniques sont couramment utilisées pour déterminer les propriétés antioxydantes des aliments et des matières premières. Il existe d'autres techniques plus efficaces utilisées dans le système biologique, telles que le plasma sanguin, le sérum ou les erythrocytes [130].

### I.5. Généralités sur les bases de Schiff

#### I.5.1. Introduction

Les bases de Schiff sont des composés organiques ayant la formule chimique  $R^1R^2C = NR^3$  (Schéma I.4). Les groupes R ne sont pas égaux aux atomes d'hydrogène ; ils sont soit des groupes alkyls, soit aryls [131]. Ce sont des composés obtenus pour la première fois par le chimiste allemand H. Schiff en 1864 [132]. Ils ont été utilisés comme ligands par Pfeiffer dans les années 1930 [133, 134].

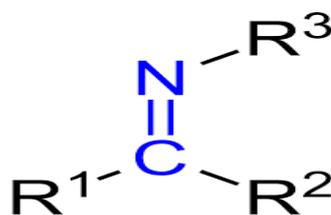


Schéma I.4 : Représentation générale des bases de Schiff

Les bases de Schiff avec des substituants aryles sont assez stables et plus faciles à synthétiser, tandis que les bases de Schiff avec des substituants alkyles sont relativement instables. Les groupes aldéhydes d'acides gras sont relativement instables et facilement polymérisés [135], tandis que les aldéhydes aromatiques sont plus stables [136]. Un grand nombre d'études

structurales ont été menées au cours des 50 dernières années sur les bases Schiff dérivées d'hydroxy aryle aldéhydes et de leurs composés de coordination. Les bases ortho hydroxyl de Schiff sont une classe importante de composés qui intéressent considérablement les chercheurs principalement en raison de leurs liaisons hydrogènes intramoléculaires [137, 138].

### **I.5.2. Application des bases Schiff**

Les bases de Schiff trouvent une utilisation généralisée dans diverses industries et applications, notamment l'industrie alimentaire, l'industrie agrochimique, l'industrie des colorants, la chimie analytique, la catalyse, le stockage d'énergie, l'environnement, la chimio-détection, la bio-sensation, la nanotechnologie et les applications biomédicales.

#### **I.5.2.1. Industrie des colorants**

La technique de teinture utilise une large gamme de bases de Schiff, dont de nombreux ont été synthétisés, étudiés et utilisés comme mordants [139]. Comme un colorant, des complexes de métaux de transition tels que les complexes de fer (III), de nickel (II), de cobalt (II) et de cuivre (II) ont été préparés à partir d'une variété de bases de Schiff. L'industrie textile utilise ces colorants pour colorer une variété de matériaux. La base de Schiff sur fluorène a montré des propriétés souhaitables, notamment la sensibilité au pH, ainsi qu'à la stabilité de la chaleur et de la couleur [140].

#### **I.5.2.2. Industrie alimentaire et agrochimique**

Divers groupes de recherche se sont récemment concentrés sur la production de nouveaux matériaux actifs pour les applications d'emballage alimentaire. Les films des bases de Schiff dérivés du chitosane développés peuvent non seulement améliorer la sécurité de ces aliments et prolonger ainsi leur durée de conservation, mais fournissent également une saveur bien acceptée par le consommateur. Les bases de Schiff modifiée au dioxyde de zirconium servent de matériau d'emballage alternatif pour remplacer les déchets uniques matériaux manufacturés synthétiques qui polluent l'environnement. Le film d'acide polylactique (PLA) modifié à base de Schiff (SB) peut fournir une barrière et antifongiques améliorées [141, 142].

Les bases de Schiff asymétriques glyoxal salicylaldéhyde présentent des actions insecticides [143].

#### **I.5.2.3. Applications analytiques**

Les bases de Schiff ont été utilisées comme sondes analytiques ou réactifs. Elles sont utilisées pour analyser les amines primaires, les composés carbonylés et les groupes fonctionnels. Les bases Schiff sont un excellent support pour les personnes sélectives et une extraction efficace de certains ions métalliques. Ils sont réputés pour leur efficacité de chélation.

Les bases de Schiff extraient les ions métalliques, essentiels à la régulation des métaux lourds, pollution métallique [144].

#### **I.5.2.4. Stockage d'Énergie**

Il y a un regain d'intérêt pour la recherche de sources d'énergie efficaces, propres et durables (comme l'énergie éolienne et solaire) ainsi que pour les technologies de pointe de conversion et de stockage d'énergie en raison de la croissance rapide de l'économie mondiale, de l'épuisement des ressources, des combustibles fossiles et de la pollution croissante de l'environnement. Les technologies de stockage d'énergie sont plus importantes dans nos vies puisque le soleil ne brille pas la nuit et que le vent ne souffle pas tout le temps. Actuellement, les technologies de stockage de l'énergie électrique, notamment les batteries et les condensateurs électrochimiques (supercondensateurs), suscitent beaucoup d'intérêt. Des recherches récentes ont montré que les bases de Schiff oligomères organiques et les bases de Schiff polymères électroactives (linéaires ou hyperramifiées) fonctionnent de manière satisfaisante comme électrodes négatives (anodes) dans les batteries sodium-ion [145].

Les batteries lithium-ion ont également utilisé des nanofeuilles de carbone riches en azote produites par la réaction basique de Schiff dans une solution de sel fondu comme matériau d'anode [146]. Les bases polymères linéaires de Schiff développées par M. Armand et coll. [147] en raison de la condensation des dialdéhydes aromatiques avec des diamines aliphatiques et aromatiques qui s'est bien déroulée comme anodes pour les batteries sodium-ion. Les bases polymères de Schiff sont également produites en combinant des blocs téréphtalique-aldéhyde, phénylènediamine et polyéther amine, ce qui donne des polymères dotés de qualités adhésives élevées qui peuvent être utilisés comme liants rédox-actifs pour les anodes sodium-ion. De même, Y. Zhang et coll. [148] ont développé un autre Im COF (liaisons Imine contenant des structures organiques covalentes) qui fonctionnait à nouveau comme matériau d'anode pour les batteries lithium-ion dérivées de la 2,4,6-triaminopyrimidine et du téréphtalaldéhyde.

#### **I.5.2.5. Applications environnementales**

La plupart des entreprises du monde entier ont besoin de cuivre, d'argent, de plomb, de cadmium, d'aluminium et de cobalt. Ces métaux sont considérés comme des métaux toxiques. La contamination chronique par contact professionnel et les risques sanitaires associés à ces métaux nécessitent leur identification et leur contrôle dans les échantillons biologiques et alimentaires. Ces métaux sont utilisés dans la galvanoplastie, l'alliage, la production et la fabrication de batteries. En conséquence, des concentrations excessives de métaux ont été découvertes dans diverses sources d'eau, dans le sol et dans les plantes. [149].

La corrosion des métaux a un impact considérable sur l'économie nationale et sur des problèmes critiques de sécurité et de pollution. Bien que de nombreux inhibiteurs aient de bonnes propriétés inhibitrices, ils sont insuffisants pour les initiatives de protection de l'environnement et de développement durable pour diverses raisons (telles que la difficulté de dégradation, la toxicité ou la résistance aux températures élevées). Des inhibiteurs stables, efficaces et écologiques sont les inhibiteurs du futur. De nombreux inhibiteurs, notamment les imidazolines, les bases de Mannich et les bases de Schiff, contiennent des hétéroatomes (N, S, O) ou des interactions chimiques avec des électrons (liaisons p). Les hétéroatomes N, O et S, ainsi que les liaisons insaturées  $>C=N-$ , peuvent créer des films d'adsorption inhibiteurs de corrosion solides et durables sur les surfaces métalliques, démontrant ainsi des effets inhibiteurs exceptionnels [150].

#### **I.5.2.6. Applications de chimio-détection**

Des sondes fluorescentes à base de Schiff ont récemment été inventées pour détecter et surveiller de nombreux analytes dangereux dans les systèmes biologiques. Les composés de base de Schiff, avec une coordination riche en azote et en oxygène comme site récepteur, fournissent une plate-forme stable pour la détection de fluorescence avec des changements de couleur significatifs et visibles. La détection des ions métalliques avec divers mécanismes dans un échantillon précis utilisant des capteurs à base de Schiff est actuellement attrayante. Au cours de la dernière décennie, des sondes à base de Schiff basées sur l'imagerie par fluorescence de cellules vivantes ont été utilisées pour détecter des ions métalliques tels que le  $CO^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ , et  $ClO^-$  ions [151, 152].

#### **I.5.2.7. Applications de biodétection**

Dans les cellules, les composés bases de Schiff ont été utilisés comme biocapteurs pour le  $H_2O_2$ , le glucose et l'Oncomarker CA-125 [153]. L'évaluation de la sensibilité et de la spécificité du capteur nano-optique sol-gel dopé au complexe de base de Schiff à l'or pour la détection du CA-125 dans des échantillons de patientes atteintes d'un cancer de l'ovaire a été réalisée et comparée aux résultats obtenus à partir d'échantillons prélevés sur des femmes en bonne santé servant de groupe témoin [154].

M. Sheta et coll. ont créé une méthode ultrasensible de détection de la créatinine humaine en utilisant un complexe de base de Schiff cérium (III)-isatin comme capteur optique [155].

#### **I.5.2.8. Applications biomédicales**

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont de nombreuses applications dans divers produits pharmaceutiques biomédicaux tels que les antimicrobiens, les antipaludiques, les anticancéreux, les antiviraux, les anti-inflammatoires, les antioxydants, les

anticonvulsivants, les antihelminthiques, la bio-impression, la régénération des tissus, l'inhibition des enzymes et l'administration de médicaments. Dans les systèmes biologiques, l'azote azométhine des bases de Schiff sert de site de liaison pour que les ions métalliques se fixent à diverses biomolécules telles que les protéines et les acides aminés pour une activité antimicrobienne. Les bases de Schiff de notre corps ont catalysé de nombreux événements métaboliques sous la forme d'enzymes actives contre certaines bactéries. Plusieurs études ont été menées pour améliorer Fonctions biologique des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques. Les bases de Schiff peuvent combattre le cancer, les champignons, les germes, les ulcères et les virus, selon les ions de métaux de transition qu'elles contiennent [156].

### **I.6. Exemples sur l'activité biologique des bases de Schiff et leurs complexes métalliques**

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à l'effet biologique des bases de Schiff. Les bases de Schiff dérivées de l'aminophénol et leurs complexes cités dans la littérature sont des structures géométriques variées selon le métal coordiné et le type ainsi que la position des substituants sur le cycle de l'amine aromatique. Parmi les travaux consacrés à cet effet, on peut citer :

N. P. Yahaya et coll. [157] ont synthétisé une nouvelle base de Schiff dérivée du 3-Aminophenol et le benzaldéhyde, et ses complexes de Fe (II), Ni (II) et Zn (II). L'activité antibactérienne des complexes a été testée à l'aide de quatre souches bactériennes ; Gram négatif (*Escherichia coli*, *salmonella typhi*) et Gram positif (*staphylococcus pyogènes* et *staphylococcus doré*). L'invitation au filtrage antibactérien de la base de Schiff et de ses complexes métalliques a montré qu'il s'agissait d'agents antibactériens potentiels contre les micro-organismes testés.

Une série de bases de Schiff (L1-L3) dérivées du 3-aminophénol et les benzaldéhydes substitués ; 2-méthoxybenzaldéhyde, 2-hydroxybenzaldéhyde, 2-chlorobenzaldéhyde, 2-le nitrobenzaldéhyde, le 4-méthoxybenzaldéhyde, le 4-hydroxybenzaldéhyde, le 4-chlorobenzaldéhyde et le 4-nitrobenzaldéhyde ont été synthétisés et caractérisés sur la base de l'analyse élémentaire, de la spectroscopie FT-IR, RMN 1H et UV-Vis. Les ligands ont été ciblés pour leur activité antibactérienne in vitro contre six bactéries pathogènes ; *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis* et *Klebsiella pneumoniae* en utilisant la méthode de diffusion sur disque et la méthode de dilution sur microplaque à 96 puits. L'activité antibactérienne dépend à la fois de la nature et de la position du substituant. Les dérivés du 4-chlorobenzaldéhyde (L7) et du 4-nitrobenzaldéhyde (L8) présentent la plus grande activité et ils sont meilleurs que les souches bactériennes de

référence. Ces composés peuvent être utilisés comme ingrédients actifs dans le développement d'agents antibactériens/antispécifiques contre ces organismes pathogènes [158].

De leur côté, A. K. Suleiman et coll. [159] ont montré que les complexes ont une activité antibactérienne supérieure à celle de la base de Schiff et que cette activité augmente avec l'augmentation de la concentration. Ils ont aussi constaté que les complexes sont plus puissants antibactériens qu'antifongiques.

Le 4-chloro-2-(((4-hydroxyphényl)imino)méthyl)phénol (S-1), 4-((4-(diméthylamino)benzylidène)amino)phénol (S-2), 4-((3-nitrobenzylidène)amino)phénol (S-3), 4-((thiophène-2-ylméthylène)amino)phénol (S-4) et 4-(((E)-3-phénylallylidène)amino)phénol (S-5)) ont une activité antimicrobienne et antidiabétiques importante. Les composés synthétisés ont montré une inhibition significative de l'amylase (93,2 %) et de la glucosidase (73,7 %). Des études d'interaction de l'ADN humain avec les bases de Schiff synthétisées ont également été réalisées. Ils mettent en évidence que les composés synthétiques sont des agents anticancéreux [160].

A. M. Jabb et coll. [161] ont synthétisé et caractérisé la dérivée de base de Schiff du 2-aminophénol et du 2-hydroxy-6-méthoxy-3-quinolinecarboxaldéhyde et ses complexes de Co (II) et Ni (II). Les résultats des études antimicrobiennes sur les bactéries Gram-positives et Gram-négatives et antifongiques ont montré que les complexes métalliques (II) présentaient une activité antibactérienne et antifongique supérieure à celle de la base de Schiff, mais inférieure à celle des médicaments de référence Amoxicilline et Kétoconazole utilisés comme contrôle dans tous les cas.

Des nouveaux complexes de cuivre (II) avec des bases de Schiff dérivées de benzaldéhydes et de 2-aminophénol ortho-substitués ont été synthétisés et caractérisés par les différentes méthodes spectroscopiques. Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont été ciblés pour leurs activités antibactériennes in vitro contre 6 bactéries pathogènes humaines : *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 19582), *Bacillus cereus* (10702), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212) et pneumonie à *Kribbella* (ATCC 10031). Les résultats obtenus ont montré que les complexes de métaux de base de Schiff substitués par des méthoxy et des chloro présentaient une activité antibactérienne plus élevée que l'ampicilline. Ceci suggère que ces complexes peuvent être utilisés comme ingrédients actifs dans le développement d'agents antiseptiques à large spectre [162].

Par ailleurs, des complexes de Cu (II), Co (II), Ni (II) et Mn (II) avec la base de Schiff (SB) issus de la condensation du 2-aminophénol avec le salicylaldéhyde ont été synthétisés par T. Paul et coll. [163]. Les complexes préparés et le ligand ont été ciblés in vitro pour leur activité

antimicrobienne contre les bactéries Gram-positives (*Bacillus cereus*) et les bactéries Gram-négatives (*Escherichia coli*). Dans tous les cas, la métallation a augmenté l'activité antimicrobienne par rapport au ligand libre.

S. Vedanayaki et coll. [164] ont décrit la préparation de nouveaux ligands bases de Schiff dibasiques tétradentés (ONNO) (L1 et L2) par la réaction du téréphtalaldéhyde avec le 2-amino 4-chlorophénol et X (où X = 2-amino 4-méthylphénol, 2-aminophénol) et les complexes métalliques macrocycliques binucléaires de Co (II), Ni (II) et Cu (II). Tous les composés ont été ciblés pour le clivage antibactérien, antioxydant et de l'ADN. Les résultats montrent une activité élevée pour les complexes métalliques par rapport au ligand. Les études de liaison à l'ADN des complexes de Cu (II) ont été mesurées par une méthode d'absorption électronique. Des complexes de Cu (II) ont été testés pour leur potentiel d'inhibition de la tumeur contre les cellules cancéreuses du sein humain MCF-7 en utilisant la méthode MTT.

La synthèse, la caractérisation et le ciblage antimicrobien des ligands bases de Schiff 2-méthoxy-6-((p-tolylimino) méthylphénol (L1), 2-((2-hydroxyl-3-méthoxybenzylidène) amino) acide benzoïque (L2) et 3-méthoxy-4-((3-hydroxyphénylimino) méthyl)phénol(L3) ont été discutés par G. Valarmathy et coll. [165]. Les résultats montrent que les trois ligands sont actifs contre *Aspergillus niger*.

La réaction basique de Schiff a joué un rôle important dans la réaction de condensation entre le 2-aminophénol et l'acide glyoxylique en présence de quantités calculées de KOH comme catalyseur. J.S. Sultan et coll. [166] La réaction a été réalisée dans l'éthanol au reflux sous agitation pendant 3,5 h. Le ligand et son complexe (Mn (II)) ont été caractérisés à l'aide de méthodes spectroscopiques (FT-IR et UV-Vis), d'analyse élémentaire (CHN), de chromatographie sur couche mince (TLC), de diffraction des rayons X sur poudre, de <sup>1</sup>H-RMN, de <sup>13</sup>C-RMN et des tests d'activité biologique (le ligand et son complexe (Mn (II)) ont été exposés à deux types de bactéries (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*), en utilisant la méthode de diffusion sur disque d'agar, le ligand et son complexe (Mn (II)) ont montré des activités antibactériennes significatives contre les deux types de bactéries).

## Références bibliographiques

- [1] D. Macdonald, J. Qiu, Y. Zhu, J. Yang, G. Engelhardt, A. Sagiés. Corrosion of rebar in concrete: I. Calculation of the corrosion potential in the passive state. *Corros. Sci.* 177(21) (2020) 1-22.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109018>
- [2] J.T. Wembe, L.L.M. Nguoyep, E.E.A. Moukete, J. Eslami, P. Pliya, J.M.B. Ndjaka, A. Noumowe. Physical, mechanical properties and microstructure of concretes made with natural and crushed aggregates: Application in building construction. *Clean. Mater.* 7 (2023) 1-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100173>.
- [3] L. Lavagna, R.Nisticò. An Insight into the Chemistry of Cement—A Review. *Appl. Sci.* 13(1) (2023) 1-19.  
<https://doi.org/10.3390/app13010203>
- [4] G. Onanga, E. Manuku, R. Khalifa, D. Lofongo, A. Preat, V. Nkula, D. Osomba. Production of an Eco-Cement by Clinker Substitution by the Mixture of Calcined Clay and Limestone, Songololo (DR Congo). *GEP.* 11(7) (2023) 67-80.  
<https://doi: 10.4236/gep.2023.117005>.
- [5] A.H. Saesaei, A. Sahaf, S. Najjar, M.R.M. Aliha. Laboratory investigation on the fracture toughness (Mode I) and durability properties of eco-friendly cement emulsified asphalt mortar (CRTS II) exposed to acid attack. *Case Stud. Constr. Mater.* 20 (2024) 1-15.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02719>
- [6] S. Gao, K. Huang, W. Chu, W. Wang. Feasibility Study of Pervious Concrete with Ceramsite as Aggregate Considering Mechanical Properties, Permeability, and Durability. *Mater.* 16(14) (2023) 1-15.  
<https://doi.org/10.3390/ma16145127>
- [7] I. Al-Majeed, F. Al-khafaji, A.A. Abdulabbas, E. Abdulmajeed. Investigating the effect of different forms of gravel as an aggregate on compressive strength of concrete. *Proceedings of 104th IASTEM International Conference, Dubai, UAE, 1st-2nd February (2018)*.  
<https://www.researchgate.net/publication/332112798>
- [8] R.T.V. PACHECO. *Unlocking Concrete's Potential: A Comprehensive Guide to Admixtures and Their Impact on Construction.* (2024) 1-15.  
<https://www.researchgate.net/publication/378464866>
- [9] J. Cheung, L. Roberts, J. Liu. Admixtures and sustainability. *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 79-89.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.011>.

[10] E. John, B. Lothenbach. Cement hydration mechanisms through time – A review. *J Mater Sci.* 58 (2023) 9805-9833.

<https://doi.org/10.1007/s10853-023-08651-9>

[11] S. Dua, N. Arora, B.G. Prakashaiyah, R.C. Saxena, S.K. Ganguly, T. Senthilkumar. Conjugated polymer-based composites for anti-corrosion applications. *Prog. Org. Coat.* 188 (2024) 1-17.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108231>

[12] X. Li, P. Zhou, H. Feng, Z. Jiang, H. Li, K. Ogle. Spontaneous passivation of the CoCrFeMnNi high entropy alloy in sulfuric acid solution: The effects of alloyed nitrogen and dissolved oxygen. *Corros. Sci.* 196 (2022) 1-25.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110016>.

[13] Z. Jin, C. Xiong, T. Zhao, Y. Du, X. Zhang, N. Li, Y. Yu, P. Wang. Passivation and depassivation properties of Cr–Mo alloyed corrosion-resistant steel in simulated concrete pore solution. *Cem. Concr. Compos.* 126(1) (2022) 1-31.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104375>

[14] K.S. Saha, T. Takano, K. Fushimi, M. Sakairi, R. Saito. Passivity of iron surface in curing cement paste environment investigated by electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques. *Surf. Interfaces.* 36(1) (2023) 1-27.

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102549>.

[15] Y. Peng, Y. Lin, R. Xia, Z. Dai, W. Zhang, W. Liu. Electrochemical Investigation of Chloride Ion-Induced Breakdown of Passive Film on P110 Casing Steel Surface in Simulated Pore Solution: Behavior and Critical Value Determination. *Metals* 14(1) (2024) 1-13.

<https://doi.org/10.3390/met14010093>

[16] A. Hameed, M.F.U.D. Afzal, A. Javed, A.M. Rasool, M.U. Qureshi, A.B. Mehrabi, I. Ashraf. Behavior and Performance of Reinforced Concrete Columns Subjected to Accelerated Corrosion. *Metals* 13(5) (2023) 1-22.

<https://doi.org/10.3390/met13050930>

[17] D. Lv, H. Liu, Q. Miao, W. Wang, G. Tan, C. Shi, Li, H. Quantitative Characterization of Passivation Process of Steel Reinforcement in Concrete towards Durability against Anticorrosion Based on Electrochemical Methods. *Appl. Sci.* 14(3) (2024) 1-15.

<https://doi.org/10.3390/app14031297>

- [18] S. Mundra, J. Provis. Mechanisms of passivation and chloride-induced corrosion of mild steel in sulfide-containing alkaline solutions. *J. Mater. Sci.* 56(26) (2021) 14783-14802. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06237-x>.
- [19] K. Tuutti. Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82; Swedish Cement and Concrete. Research Institute, Stockholm, Sweden (1982) 469. <https://lucris.lub.lu.se/ws/files/4709458/3173290.pdf>
- [20] G.R. Kumar. Corrosion studies of various salt solutions on metals and alloys. *Glob. J. Eng. Tech.* 16(3) (2023) 007-018. <https://doi.org/10.30574/gjeta.2023.16.3.0174>
- [21] X. Han, Z. Zhang, G.C. Barber, S.J. Thrush, X. Li. Wear Resistance of Medium Carbon Steel with Different Microstructures. *Mater.* 14(8) (2021) 1-13. <https://doi.org/10.3390/ma14082015>
- [22] B.J. Ken. Corrosion of Metals: Factors, Types and Prevention strategies. *JCHR.* 14(1) (2024) 79-82. <https://jchr.org/index.php/JCHR/article/view/2120/1529>
- [23] M.L.S. Rivetti, J. da S. A. Neto, N. S. de A. Júnior, D.V. Ribeiro. Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. *In Tech.* 4(2018) 34-58. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72772>
- [24] T. Satoshi, R. Saito, S. Satoh, T. Yamamoto. Maintenance scenario of concrete structures damaged by reinforcement corrosion based on corrosion propagation mechanism of steel and moisture behavior in concrete. *J. Adv. Concr. Technol.* 19(6) (2021) 614-629 <https://doi.org/10.3151/jact.19.614>
- [25] J. Lin, B. Tian, Z. Liang, E. Hu, Z. Liu, K. Wang, T. Sang. Impact of Water–Cement Ratio on Concrete Mechanical Performance: Insights into Energy Evolution and Ultrasonic Wave Velocity. *Mater.* 17(15) (2024) 1-16. <https://doi.org/10.3390/ma17153651>
- [26] G. Jiang, X. Sun, J. Keller, P.L. Bond. Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers, *Water Res.* 80(1) (2015) 30-40. [https://doi: 10.1016/j.watres.2015.04.015](https://doi:10.1016/j.watres.2015.04.015).
- [27] S. Ahmad. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review. *Cem. Concr. Compos.* 25 (4) (2003) 459-471. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00086-0)

- [28] P.R. Vassie. A survey of site tests for the assessment of corrosion in reinforced concrete. Crowthorne, Berkshire: Serviceability and Earthworks Division, Structures Department, Transport and Road Research Laboratory. 33 (1980).
- [29] S. Targan, A. Olgun, Y. Erdogan, V. Sevinc. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 33(8) (2003) 1175-1182.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00025-5)
- [30] O. Amiri, H. Friedmann, A. Aït-Mokhtar. Modelling of chloride-binding isotherm by multi-species approach in cement mortars submitted to migration test. *Mag. Concr. Res.* 58(2) (2006) 93-99.  
<https://doi.org/10.1680/mac.2006.58.2.93>.
- [31] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar. Modelling of EDL effect on chloride migration in cement-based materials. *Mag. Concr. Res.* 64(10) (2012) 909-917.  
<https://doi.org/10.1680/mac.11.00122>
- [32] Y. Guo, T. Zhang, W. Tian, J. Wei, Q. Yu. Physically and chemically bound chlorides in hydrated 1868 cement pastes: a comparison study of the effects of silica fume and metakaolin. *J. Mater. Sci.* 54(1) (2019) 2152-2169.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2953-5>.
- [33] A. Soltani, K. Nasserzadi, J. Ahmadi, E. Tafakori. Empirical assessment and refinement of corrosion distribution models in the perimeter of corroded steel rebar subjected to chloride ions attack. *Case Stud. Constr. Mater.* 17(1) (2022) 1-37.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01398>
- [34] I. Medgyesi, J. Berecz, A. Jantai, M. Kellemen. Contrôle de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé - trace de "cartes de potentiel", potentiel apres polarisation, impedance electrochimique. *Bull. Liaison Labo. P et Ch.*158(1) (1988) 29-38.  
<https://trid.trb.org/View/1020333>
- [35] M. Liang, J. J. Lan. Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure. *Cem. Concr. Res.* 35(3) (2005) 540-550.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.010>
- [36] L. Basheer, J. Kropp, D.J. Cleland. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Constr. Build. Mater.*15(2-3) (2001) 93-103.  
[https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00058-1).
- [37] H.B. Mansour. Thèse de doctorat, Université de Tunis El-Manar, Tunisie.(2018)

- [38] G. Zhao, J. Li, M. Shi, H. Fan, J. Cui, F. Xie. Degradation mechanisms of cast-in-situ concrete subjected to internal-external combined sulfate attack. *Constr. Build. Mater.* 248 (2020) 1-11.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118683>
- [39] C. Verma, C.M Hussain, E.E. Ebenso. *Organic Corrosion Inhibitors: Synthesis, Characterization, Mechanism, and Applications*; John Wiley, Sons: Hoboken, NJ, USA, (2021) 528.
- [40] S. Abrishami, R. Naderi, B. Ramezanzadeh. Fabrication and Characterization of Zinc acetylacetonate/Urtica Dioica Leaves Extract Complex as an Effective Organic/inorganic Hybrid Corrosion Inhibitive Pigment for Mild Steel Protection in Chloride Solution. *Appl. Surf. Sci.* 457 (2018) 487-496.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.190>.
- [41] S. Ghoreishiamiri, P.B. Raja, M. Ismail, S.F.H. Karouei. Properties of Contaminated Reinforced Concrete Added by Areca catechu Leaf Extract as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor. *J. Bio-Tribo-Corrosion* 6(4) (2020) 1-14.  
<https://doi.org/10.1007/s40735-020-00430-2>
- [42] M.A. Asaad, M.N. Hussain, A.M. Alkadhimi, A.T. Saleh. Commercial and Green Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete Structures: A Review. *Int. J. Curr. Sci. Res. Rev.* 4(2021) 88-99.  
<https://doi:10.47191/ijcsrr/V4-i2-04>.
- [43] A. Nobahar, J.D. Carlier, M.G. Miguel, M.C. Costa. A review of plant metabolites with metal interaction capacity: A green approach for industrial applications. *BioMetals.* 34(4) (2021) 761-793.  
<https://doi.org/10.1007/s10534-021-00315-y>.
- [44] Y. P. Asmara, T. Kurniawan, A.G.E. Sutjipto, J. Jafar. Application of Plants Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete-A review. *Indones. J. Sci. Techno.* 13(2) (2018) 158-170.  
<http://eprints.uthm.edu.my/id/eprint/7157>
- [45] G. Serdaroğlu, S.Kaya. *Organic and inorganic corrosion inhibitors*. Wiley: Hoboken, NJ, USA. (2021) 59-73. <https://doi.org/10.1002/9781119794516.ch4>
- [46] P.C. Hewlett, H. Justnes, R.M. Edmeades. *Cement and Concrete Admixtures. Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth Heinemann. 5 (2019) 641-698.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00014-9>

- [47] K. Subbiah, H.S. Lee, M.R. Al-Hadeethi, T. Park, H. Lgaz. Unraveling the anti-corrosion mechanisms of a novel hydrazone derivative on steel in contaminated concrete pore solutions: An integrated study. *J. Adv. Res.* 58 (2023) 211-228.  
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2023.08.016>
- [48] İ. B.A. Topçu, Uzunömeroğlu, Properties of corrosion inhibitors on reinforced concrete. *J. Struct. Eng. Appl. Mech.* 3(2) (2020) 93-109.  
<https://doi.org/10.31462/jseam.2020.02093109>
- [49] A. Zomorodian, A. Behnood. Review of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete: Conventional and Green Materials. *Buildings.* 13(5) (2023) 1-20.  
<https://doi.org/10.3390/buildings13051170>
- [50] M.L.S. Rivetti, J.D.S.A. Neto, N.S.DA. Júnior, D.V. Ribeiro, Corrosion inhibitors for reinforced concrete. In: Aliofkhazraei, M. (Ed.), *Corrosion inhibitors, principles and recent applications.* IntechOpen, London (2017) 35-58.  
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72772>
- [51] C. Andrade, A. Cruz, J.A. González. Some laboratory experiments on the inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion. *Cement Concrete Aggregates* 8(2) (1986) 110-116.  
<https://doi.org/10.1520/CCA10064J>
- [52] O.T.D. Rincón, P.O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta, I. Sandoval. Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor. *Cem. Concr. Compos.* 24(1) (2002) 79-87.  
[https://doi.org/10.1016/s0958-9465\(01\)00029-4](https://doi.org/10.1016/s0958-9465(01)00029-4).
- [53] U.M. Angst, M. Büchler, J. Schlumpf, B. Marazzani, M. Bakalli. Long term performance of an organic corrosion inhibitor for reinforced concrete. *MP.* 55(10) (2016) 36-40.
- [54] M.A. Asaad, M.N. Hussein, A.T. Saleh. Corrosion inhibitors for reinforced concrete structures exposed to aggressive environments: a review. *Int. Res. J. Mod. Eng. Technol. Sci.* 3(2) (2021) 19-27.
- [55] N. Hossain, M.A. Chowdhury, M. Kchaou, An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. *J. Adhes. Sci. Technol.* 35(7) (2021) 673-690.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816793>
- [56] V. Saraswathy, H.W. Song. Improving the durability of concrete by using inhibitors. *Build. Environ.* 42(1) (2007) 464-472.  
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.08.003>.

- [57] S.M. Zakir Hossain, S.A. Kareem, A.F. Alshater, H. Ezuber, S.A. Razzak, M.M. Hossain. Correction to: effects of cinnamaldehyde as an eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in aerated NaCl solutions. *Arab. J. Sci. Eng.* 45(1) (2020) 229-239. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04400-1>.
- [58] A. Tiwari, S. Goyal, V. Luxami, M.K. Chakraborty, G. Prabhakar. Assessment of corrosion inhibition efficiency of generic compounds having different functional groups in carbonated pore solution with chlorides and migration ability in concrete. *Constr. Build. Mater.* 290 (2021) 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123275>.
- [59] I.B. Topçu, A. Uzunömeroğlu, Properties of corrosion inhibitors on reinforced concrete. *J. Struct. Eng. Appl. Mech.* 3(2) (2020) 93-109. <https://doi.org/10.31462/jseam.2020.02093109>.
- [60] H.I. Owamah, S.C. Ikpeseni, R. Dharmaraj, S. Gopikumar, R. Malathy, S. Uma, S.O. Sada, S.O. Oyebisi. Influence of diethanolamine on the properties of concrete, corrosion rate of rebar and renewable energy generation. *Arab. J. Sci. Eng.* 46 (2021) 11487-11496. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05974-0>.
- [61] J. Zhang, P. Zhu, W.J. Qu. Corrosion of steel bar in carbonated concrete treated with realkalisation and inhibitor. *Mag. Concr. Res.* 73(10) (2019) 512-526. <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00292>
- [62] F. Bolzoni, A. Brenna, M. Ormellese. Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete. *Cem. Concr. Res.* 154(3) (2022) 1-36. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719>.
- [63] G. Raffaini, M. Catauro, F. Ganazzoli, F. Bolzoni, M. Ormellese. Organic Inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in concrete: atomistic simulations of triethylenetetramine-based inhibitor film. *Macromol. Symp.* 395(1) (2021) 1-8. <https://doi.org/10.1002/mas y.202000231>.
- [64] M. Hassoune, A. Bezzar, L. Sail, F. Ghomari. Chloride threshold value to initiate steel corrosion in simulated concrete pore solution, and the effectiveness of DMEA as an amino-alcohol-based corrosion inhibitor. *J. Adhes. Sci. Technol.* 35(5) (2021) 504-521. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816775>
- [65] R.Tang, G. Liu, C. Shi, B. Zhang, J. Tian, H. Gan, Y. Liu. Inhibition and adsorption behavior of sodium dodecyl-benzene sulfonate on Q235 steel in simulated concrete pore fluid. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.* 41(6) (2021) 857-863. <https://doi:10.11902/1005.4537.2020.173>

[66] M.A. Asaad, M.N.Hussein, A.M. Alkadhimi, A.T. Saleh. Commercial and green corrosion inhibitors for reinforced concrete structures: a review. *Int. J. Curr. Sci. Res. Rev.* 04(2) (2021) 89-99.

<https://doi.org/10.47191/ijcsrr/V4-i2-04>

[67] A. Jano, A. Lame, E. Kokalari. Test of inhibitors for preventing corrosion of steel reinforcement in concrete. *Ovidius Univ. Annal. Chem.* 32(2) (2021) 110-113.

<https://doi.org/10.2478/auoc-2021-0016>.

[68] F. Teymouri, S.R. Allahkaram, M. Shekarchi, I. Azamian, M. Johari. A comprehensive study on the inhibition behaviour of four carboxylate-based corrosion inhibitors focusing on efficiency drop after the optimum concentration for carbon steel in the simulated concrete pore solution. *Constr. Build. Mater.* 296 (2021) 1-19.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123702>.

[69] V.E. Kasatkin, V.N. Dorofeeva, I.V. Kasatkina, I.G. Korosteleva, L.P. Kornienko, N.N. Andreev, I.A. Gedvillo, A.S. Zhmakina. Ascorbic acid as a corrosion inhibitor of steel in chloride-containing solutions of calcium hydroxide. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11(2) (2022) 727-751.

<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-19>

[70] C. Argiz, C. Arroyo, A. Bravo, A. Moragues, C. Andrade, F. Bolzoni. L-ascorbic acid as an efficient green corrosion inhibitor of steel rebars in chloride contaminated cement mortar. *Materials.* 15(22) (2022) 1-19.

<https://doi.org/10.3390/ma15228005>.

[71] N.K. Brix, L. Sail, A. Bezzar, Application of ascorbic acid as green corrosion inhibitor of reinforced steel in concrete pore solutions contaminated with chlorides. *J. Adhes. Sci. Technol.* 36(11) (2022) 1176-1199.

<https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1962090>

[72] A. Mohamed, D.P. Visco, D.M. Bastidas. Significance of p-electrons in the design of corrosion inhibitors for carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corros.* 77(9) (2021) 976-990.

<https://doi.org/10.5006/3844>

[73] H. Assad, A. Kumar. Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds. *J. Mol. Liq.* 344 (2021) 1-32.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117755>

[74] A. Zaid, S. Merdas, M. Hayal. Heterocyclic compounds containing N atoms as corrosion inhibitors: a review. *J. Biosci. Appl. Res.* 7(2) (2021) 93-103.

<https://doi.org/10.21608/jbaar.2021.178505>

[75] A. Tiwari, S. Goyal, V. Luxami, M.K. Chakraborty, P. Gundlapalli. Evaluation of inhibition efficiency of generic compounds with additional heteroatom in simulated concrete pore solution and migration potential in concrete. *J. Build. Eng.* 43 (2021) 1-17.

<https://doi.org/10.1016/j.jobee.2021.102490>.

[76] L. Dacio, O.T.D. Rincón, L.X. Alvarez, H. Castaneda, L. Román, B.R. Troconis. Evaluating BPT as a green corrosion inhibitor in synthetic pore solution to protect steel rebars. *Corros.* 79(4) (2023) 405-418.

<https://doi.org/10.5006/4207>

[77] Y. Bellal, F. Benghanem, S. Keraghel. A new corrosion inhibitor for steel rebar in concrete: synthesis, electrochemical and theoretical studies. *J. Mol. Struct.* 1225 (2021) 1-17.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129257>.

[78] N. Belhadj. Thèse de Magister. Université Ferhat Abbas Sétif-1. (2005).

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

[80] R. Benramdane. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1. (2018),

[81] S. Saadoune. Thèse de Magister. Université Ferhat Abbas Sétif-1. (2010).

[82] M. Berarma. Thèse de Magister. Université Ferhat Abbas Sétif-1. (2014)

[83] M.S. Shah, M.M. Rahman, M. D Islam, A. Al-Macktuf, J. U. Ahmed, H. Nishino, M. A. Haque. Synthesis, antimicrobial and antioxidant evaluation with in silico studies of new thiazole Schiff base derivatives. *J. Mol. Struct.* 1248 (2022) 1-31.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131465>

[84] F. Lemilemu, M. Bitew, T.B. Demissie. R. Eswaramoorthy, M. Endale. Synthesis, antibacterial and antioxidant activities of Thiazole-based Schiff base derivatives: a combined experimental and computational study. *BMC.Chem.* 67(15) (2021) 1-18.

<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00791-w>

[85] O.G. Dawodu, R.B. Akanbi. Isolation and identification of microorganisms associated with automated teller machines on Federal Polytechnic Ede campus. *PLoS ONE.* 16(8) (2021) 1-15.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254658>

[86] A. Zhao, J. Sun, Y. Liu. Understanding bacterial biofilms: From definition to treatment strategies. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 13 (2023) 1-231.

<https://doi: 10.3389/fcimb.2023.1137947>.

[87] T. Hart, P. Shears. Atlas de poche de microbiologie, 1<sup>er</sup> édition, MEDECINE SCIENCES-Flammarion, Paris. (1997).

- [88] M. Homann, P. Sansjofre, M. Van Zuilen, C. Heubeck, J. Gong, B. Killingsworth, I. S Foster, A. Airo, M.J. Van Kranendonk, M. Ader. Microbial Life and Biogeochemical Cycling on Land 3,220 Million Years Ago. *Nat. Geosci.* 11(9) (2018) 665-671.  
<https://doi.org/10.1038/s41561-018-0190-9>
- [89] G. Androuso. Anton van Leeuwenhoek (1632-1723) et la première description du spermatozoïde. *J. Androl.* 14(3) (2004) 336-342.  
<https://doi.org/10.1007/BF03034922>
- [90] L. ABDESSELAM. Structure des bactéries. (2015) 1-13  
[https://facmed.univ-constantine3.dz/wp-content/uploads/2024/02/structure\\_bact%C3%A9rienne-cours-1.pdf](https://facmed.univ-constantine3.dz/wp-content/uploads/2024/02/structure_bact%C3%A9rienne-cours-1.pdf)
- [91] A. Chateau, S. E. Van der Verren, H. Remaut, A. Fioravanti. The Bacillus anthracis Cell Envelope: Composition, Physiological Role, and Clinical Relevance. *Microorganisms.* 8(12) (2020) 1-25.  
<https://doi.org/10.3390/microorganisms8121864>
- [92] S. B. Hernández, F. Cava. New approaches and techniques for bacterial cell wall analysis. *Curr. Opin. Microb.* 60 (2021) 88-95.  
<https://doi.org/10.1016/j.mib.2021.01.010>
- [93] F. Riu, A. Ruda, R. Ibba, S. Sestito, I. Lupinu, S. Piras, G. Widmalm, A. Carta. Antibiotics and Carbohydrate-Containing Drugs Targeting Bacterial Cell Envelopes: An Overview. *J. Pharm.* 15(8) (2022) 1-38.  
<https://doi.org/10.3390/ph15080942>
- [94] A. Baran, A. Kwiatkowska, L. Potocki. Antibiotics and Bacterial Resistance—A Short Story of an Endless Arms Race. *Int. J. Mol. Sci.* 24(6) (2023) 1-34.  
<https://doi.org/10.3390/ijms24065777>
- [95] M.R. Maier, I.L. Pepper. Chapter 17 - Bacterial Communities in Natural Ecosystems. R.M. Maier, I.L. Pepper, P. Charles. Gerba, *Environmental Microbiology*. 2<sup>nd</sup> edition chapter Academic Press. (2009) 347-356.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-370519-8.00017-1>
- [96] M. Rohde. The Gram-Positive Bacterial Cell Wall. *Microbiol. Spectr.* 7(3) (2019) 1-21.  
<https://doi.org/10.1128/microbiolspec.gpp3-0044-2018>
- [97] T. Chikada, T. Kanai, M. Hayashi, T. Kasai, T. Oshima, D. Shiomi. Direct Observation of Conversion From Walled Cells to Wall-Deficient L-Form and Vice Versa in Escherichia coli Indicates the Essentiality of the Outer Membrane for Proliferation of L-Form Cells. *Front. Microbiol.* 12 (2021) 1-15.

<https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.645965>.

[98] M.N. Al-Enazi, S.A. Awaad, R.M. Al-Othman, Nour K. Al-Anazi, I.S. Alqasoumi, Isolation, identification and anti-candidal activity of filamentous fungi from Saudi Arabia soil. *Saudi Pharm J.* 26(2) (2018) 253-257.

<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.12.003>

[99] V.M. Corbu, I. G. Barbu, A.S. Dumbrav, C.O. Vrâncianu, S, T.E. esan. Current Insights in Fungal Importance—A Comprehensive Review. *Microorganisms* 11(6) (2023) 1-52.

<https://doi.org/10.3390/microorganisms11061384>.

[100] K. Voigt, T. Y. James, P.M. Kirk, A.L.M.D.A. Santiago, B. Waldman, G.W. Griffith, H. B. Lee. Early-diverging fungal phyla: taxonomy, species concept, ecology, distribution, anthropogenic impact, and novel phylogenetic proposals. *Fungal Divers.* 109 (2021) 59-98.

<https://doi.org/10.1007/s13225-021-00480-y>

[101] H.A. Vivas, W. Sun, T. Abitbol. You Are What You Eat: How Fungal Adaptation Can Be Leveraged toward Myco-Material Properties. *Global Chall* 8(3) (2024) 1-12.

<https://doi.org/10.1002/gch2.202300140>

[102] A.K.H. Priyashantha, S.C. Karunarathna, L. Lu, S. Tibpromma. Fungal Endophytes: An Alternative Biocontrol Agent against Phytopathogenic Fungi. *Encycl.* 3(2) (2023) 759-780.

<https://doi.org/10.3390/encyclopedia3020055>

[103] L. Dongyou. Classification of medically important fungi. Y.W. Tang, M.Y. Hindiyeh, D. Liu, A. Sails, P. Spearman, J.R. Zhang. (3<sup>rd</sup> Edition), *Mol. Med. Microbio.* Academic Press, (2024) 2763-2777.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818619-0.00034-4>

[104] S.P.B. Tamo. Candida Infections: Clinical Features, Diagnosis and Treatment. *Infect Dis Clin Microbiol.* 2(2) (2020) 91-102.

<https://doi :10.36519/idcm.2020.0006>

[105] I. Essadik, C. Boucher, C. Bobée, É. Cabet, V. Gautier, H. Lalucque, G. R. Robert. Mutations in *Podospora anserina* MCM1 and VelC Trigger Spontaneous Development of Barren Fruiting Bodies. *J. Fungus.* 10(1) (2024) 1-26.

<https://doi.org/10.3390/jof10010079>

[106] A.Ion, L.G. Popa, E. P. Andrese, A.M. Dorobanțu, R. Tătar, C. Giurcăneanu, O. Orzan, A Current Diagnostic and Therapeutic Challenge: Tinea Capitis. *J. Clin. Med.* 13(2) (2024) 1-16.

<https://doi.org/10.3390/jcm13020376>

[107] S.C.P. Brito, M.R. Pinto, L.M. Alcântara, N.F. Reis, T.L. Durães, C.T.M. Bittar, J.C. de Oliveira, E.M.D.S. da Rocha, R.L.D. Machado, E.S.R.J.P. Guimarães, A.R.S. Baptista. Spatio-temporal six-year retrospective study on dermatophytosis in Rio de Janeiro, Southeast Brazil: A tropical tourist locality tale. *PLoS Negl Trop Dis.* 17(4) (2023) 1-18.

<https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0010865>.

[108] T. Cosio, R. Gaziano, C. Fontana, E.S Pistoia, R. Petruccelli, M. Favaro, F. Pica, S. Minelli, M.C. Bossa, A. Altieri, I. D'Agostini, Closing the Gap in Proteomic Identification of *Histoplasma capsulatum*: A Case Report and Review of Literature. *J. Fungi.* 9(10) (2023) 1-12.

<https://doi.org/10.3390/jof9101019>

[109] Y. Alim, W. Sidhoum, S. Dib. First Record of the Edible Mushroom *Lepista sordida* in Western Algerian Forest: Nutritional Value and Physicochemical Parameters of Mycelial Culture. *J. Fungi.* 9(8) (2023) 1-15.

<https://doi.org/10.3390/jof9080858>

[110] A.K Gupta, B. Elewski, W. S. Joseph, S.R. Lipner, C. R. Daniel, A. Tosti, M. Ghannoum. Treatment of onychomycosis in an era of antifungal resistance: Role for antifungal stewardship and topical antifungal agents. *Mycoses.* 67(1) (2024) 1-14.

<https://doi.org/10.1111/myc.13683>

[111] M.À.S. Tamarit, T. Gabaldón. Recent gene selection and drug resistance underscore clinical adaptation across *Candida* species. *Nat. Microbiol.* 9(1) (2024) 284-307.

<https://doi.org/10.1038/s41564-023-01547-z>

[112] P. Chaudhary, P. Janmeda, A.O. Docea, B. Yeskaliyeva, A.F.R. Abdull, B. Modu, D. Calina, J.S. Rad. Oxidative stress, free radicals and antioxidants: potential crosstalk in the pathophysiology of human diseases. *Front. Chem.* 11 (2023) 1-24.

[doi: 10.3389/fchem.2023.1158198](https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1158198).

[113] A.B. Jena, R.R. Samal, N.K. Bhol, A.K. Duttaroy. Cellular Red-Ox system in health and disease: The latest update. *Biomed. Pharmacother.* 162 (2023) 1-21.

<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2023.114606>

[114] E.Y. Hernández-Cruz, D. Eugenio-Pérez, K.J. Ramírez-Magaña, J. Pedraza-Chaverri. Effects of Vegetal Extracts and Metabolites against Oxidative Stress and Associated Diseases: Studies in *Caenorhabditis elegans*. *ACS Omega* 8(10) (2023) 8936-8959.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07025>

- [115] K. Jomova, R. Raptova, S.Y. Alomar, S. H. Alwasel, E. Nepovimova, K. Kuca, M. Valko. Reactive oxygen species, toxicity, oxidative stress, and antioxidants: chronic diseases and aging. *Arch. Toxicol.* 97(10) (2023) 2499–2574.  
<https://doi.org/10.1007/s00204-023-03562-9>
- [116] T.R. Kiran., O. Otlu, A.B. Karabulut. Oxidative stress and antioxidants in health and disease. *J. Lab. Med.* 47(1) (2023) 1-11.  
<https://orcid.org/0000-0002-7873-2805>
- [117] D. Mohapatra, R. Pratap, V. Pandey, S. Shreya, P.C. Senapati, P.K. Dubey, A.S. Parmar, A.N. Sahu. In vitro cancer cell imaging, free radical scavenging, and Fe<sup>3+</sup> sensing activity of green synthesized carbon dots from leaves of *Piper longum*. *J. Clust. Sci.* 34(3) (2023) 1269-1290.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02303-9>.
- [118] C.M. Andrés, J.M.P. Lastra, C.A. Juan, F.J. Plou, E. Pérez-Lebeña. Superoxide anion chemistry—Its role at the core of the innate immunity. *Int. J. Mol. Sci.* 24(3) 2023 1-44.  
<https://doi.org/10.3390/ijms24031841>
- [119] J. Liu, X. Han, T. Zhang, K. Tian, Z. Li, F. Luo. Reactive oxygen species (ROS) scavenging biomaterials for anti-inflammatory diseases: from mechanism to therapy. *J. Hematol. Oncol.* 16(1) (2023) 1-34.  
<https://doi.org/10.1186/s13045-023-01512-7>.
- [120] S. Mukherjee, A. Ghosh. Molecular Mechanism of Mitochondrial Respiratory Chain Assembly and its Relation to Mitochondrial Diseases. *Mitochondrion.* 53 (2020) 1-20.  
<https://doi:10.1016/j.mito.2020.04.002>
- [121] A.Á. Barrios, L. Álvarez, M. García, E. Artime, R. Pereiro, H.G. Iglesias, Antioxidant Defenses in the Human Eye: A Focus on Metallothioneins. *Antioxidants.* 10(1) (2021) 1-33.  
<https://doi.org/10.3390/antiox10010089>
- [122] V. Venkataramani. Iron Homeostasis and Metabolism: Two Sides of a Coin. A.F. Florez, H. Alborzina. (eds) *Ferroptosis: Mechanism and Diseases. Advances in Experimental Medicine and Biology* 1301 (2021) 25-40.  
<http://www.springer.com/series/5584>
- [123] K. Jomova, R. Raptova, S. Y. Alomar, S. H. Alwasel, E. Nepovimova, K. Kuca, M. Valko. Reactive oxygen species, toxicity, oxidative stress, and antioxidants: Chronic diseases and aging. *Arch. Toxicol.* 97(10) (2023) 2499-2574.  
<https://doi.org/10.1007/s00204-023-03562-9>.

[124] S. Dutta, P. Sengupta, E. Izuka, I. Menuba, U. Nwagha. Oxidative and nitrosative stress and female reproduction: Roles of oxidants and antioxidants. *J. Integr. Sci. Techno.* 12(3) (2024) 754-754.

<https://doi.org/10.62110/sciencein.jist.2024.v12.754>.

[125] E.N. Ponnampalam, A. Kiani, S. Santhiravel, B.W.B. Holman, C. Lauridsen, F.R. Dunshea. The Importance of Dietary Antioxidants on Oxidative Stress, Meat and Milk Production, and Their Preservative Aspects in Farm Animals: Antioxidant Action, Animal Health, and Product Quality—Invited Review. *Animals.* 12(3) (2022) 1-45.

<https://doi.org/10.3390/ani12233279>

[126] Y.J. Jbrael, K.H. Badraddin. Ameliorating impact of coenzyme Q10 on the profile of adipokines, cardiomyopathy, and hematological markers correlated with the glucotoxicity sequelae in diabetic rats. *Plos one.* 19(1) (2024) 1-26.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0296775>

[127] M. Xu, P. Meng, H. Wang, J. Liu, T. Guo, Z. Zhu, Y. Bi. Synthesis, Characterization and Evaluation of a Novel Tetraphenolic Compound as a Potential Antioxidant. *Antioxidants.* 12(7) (2023) 1-16.

<https://doi.org/10.3390/antiox12071473>

[128] S.S. Sundaram, A.K. Shukla. Mechanism of Antioxidant Activity. In: *Potential Therapeutic Applications of Nano-antioxidants.* Springer, Singapore (2021) 83-99.

[https://doi.org/10.1007/978-981-16-1143-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-16-1143-8_4)

[129] L. Ding, X. Zhang, J. Zhang; Antioxidant Activity In Vitro Guided Screening and Identification of Flavonoids Antioxidants in the Extract from *Tetragium hemsleyanum* Diels et Gilg. *Int. J. Anal. Chemistry.* 2021(1) (2021) 1-11.

<https://doi.org/10.1155/2021/7195125>

[130] M.C. Christodoulou, J.C Orellana Palacios, G. Hesami, S. Jafarzadeh, J.M Lorenzo, R. Domínguez, M. Hadidi. Spectrophotometric methods for measurement of antioxidant activity in food and pharmaceuticals. *Antioxidants,* 11(11) (2022) 1-33.

<https://doi.org/10.3390/antiox11112213>

[131] A.T. Odularu. Ease to Challenges in Achieving Successful Synthesized Schiff Base, Chirality, and Application as Antibacterial Agent. *Biomed Res. Int.* 2023(1) (2023) 1-22.

<https://doi.org/10.1155/2023/1626488>.

[132] H. Schiff. Untersuchungen Uber Salicin Derivate *Eur. J. Org. Chem.,* 150 (1869) 193-200

- [133] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki. Thcylische Orthokondesierte Nebenvaleuzrings. Annalen Der Chemie. 492 (1932) 81-127.
- [134] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki. Thcylische Orthokondezierte Nebenvaleuzrings. Annalen Der Chemie.;503 (1933) 84-127.
- [135] R.M.A. Ebrahima, O.A.A. Hamdi, Y. Sulfab, B. Behera, E.A.A. Klid. Synthesis, Characterization and PXRD Crystal Structure of Benzidinedioxime. NJST. 5(1) (2021) 24-29.  
<https://www.researchgate.net/profile/Reema-Abualsoud/publication/358574494>
- [136] Z. Moussa, M. Al-Mamary, S. Al-Juhani, S.A. Ahmed. Preparation and biological assessment of some aromatic hydrazones derived from hydrazides of phenolic acids and aromatic aldehydes. Heliyon. 6(9) 2020 1-10.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05019>.
- [137] S. Asha, A. Thomas, S. Suma, K. Retheesh, K.S. Sandhya, B. Siddlingeshwar, M.R. Sudarsanakumar. Structural studies of a novel tautomeric Schiff base derived from 4-(N,N'-diethylamino)salicylaldehyde and 2-amino-4-methyl phenol: An experimental and theoretical study. J. Mol. Struct. 1285 (2023) 1-13.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135468>
- [138] O.S. Oladeji, M.I. Ikhile, C.M. Fotsing, M. Mamo, P.G. Ndungu, Ndinteh, D.T. Synthesis of 4-aminoantipyrine Schiff bases and their antimicrobial activities. J. Chin. Pharm. Sci. 27(11) (2018) 753-766.  
<https://doi.org/10.5246/jcps.2018.11.076>
- [139] N. Bar, P. Chowdhury, D. Roy, S. Adhikari, S. Mondal, G. Kanti Das, S.K Chandra, Photochromism of dye containing Schiff base-metal complex: A revisit through spectro-kinetic, thermodynamic and theoretical analyses for the design of a molecular logic gate. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 420 (2021) 1-13.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113505>.
- [140] M. Kazemnejadi, Dehno A. Khalaji, H. Mighani. Synthesis and characterization of Schiff-base polymer derived from 2, 5-dichloroaniline and 2-hydroxybenzaldehyde. Quarterly Iran. Chem. Commun. 5(3) (2017) 237-363.  
[https://icc.journals.pnu.ac.ir/article\\_2883\\_fcb93ed8ff2c0497061506ec08397325.pdf](https://icc.journals.pnu.ac.ir/article_2883_fcb93ed8ff2c0497061506ec08397325.pdf)
- [141] N.Mr. Sundar, A.K. Srinivasan, P. Keerthana. A. Kumar. Schiff 's base (SB) modified zirconium dioxide reinforced PLA bio-composite film for industrial packaging applications. Compos. Commun. 25 (2021) 1-8.  
<https://doi: 10.1016/j.coco.2021.100750>

[142] S. Natesan, J.S. Samuel, A.K. Srinivasan. Design and development of Schiff's base (SB)-modified polylactic acid (PLA) antimicrobial film for packaging applications. *Polym. Bull. (Berl.)*. 79(7) (2022) 4627-4646.

[https://doi: 10.1007/s00289-021-03703-z](https://doi.org/10.1007/s00289-021-03703-z)

[143] S. Singh. Synthesis, spectroscopic studies and pesticidal activity of transition metal complexes with unsymmetrical schiff base. *IJBB*. 58(6) (2021) 565-571.

[https://doi: 10.56042/ijbb.v58i6.57792](https://doi.org/10.56042/ijbb.v58i6.57792)

[144] B.A. Mustafa. Synthesis and Characterization of Tetradentate Schiff Base Ligand Containing 3, 4-Diamino Benzophenone and Investigation of Complex Formation with Ni (II), Cu (II) and Co (II) metal ions. *Cumhuriyet Sci. J.* 44(2) (2023) 289-295.

<https://doi.org/10.17776/csj.1210668>

[145] M. Yue, H. Guo, Z. Yuan, W. Li, Y. Liu, K. Chen, Y. Guo, Y. Wang. Cobalt coordination modified double-Schiff-base with low solubility as a long-cycle life anode for sodium-ion batteries. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 32(4) (2022) 510-516.

<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.07.003>

[146] Z. Liu, H. Li, Y. He, H. Sun, C. Xu, H. Li, X. Wang, G. Zhang, Z. Sun, Q. Wei, T. Song, U. Paik. An integrated strategy based on Schiff base reactions to construct unique two-dimensional nanostructures for intrinsic pseudocapacitive sodium/lithium storage. *J. Chem. Eng.* 429 (2022) 1385-8947.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132339>

[147] E. Castillo-Martínez, J. Carretero-González, M. Armand. Polymeric Schiff bases as low-voltage redox centers for sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(21) (2014) 5341-5345.

[https://doi: 10.1002/anie.201402402](https://doi.org/10.1002/anie.201402402)

[148] H. Chen, Y Zhang, C. Xu, M. Cao, H. Dou, X. Zhang. Two p-conjugated covalent organic frameworks with longterm Cyclability at high current density for lithium ion battery. *Chem. - Eur. J.* 25(68) (2019) 15472-15476.

[https://doi:10.1002/chem.201903733](https://doi.org/10.1002/chem.201903733)

[149] É.N. Oiye, M.F.M. Ribeiro, J.M.T. Katayama, M.C.Tadini, M.A.Balbino, I.C. Eleotério, M.F. de Oliveira. Electrochemical sensors containing schiff bases and their transition metal complexes to detect analytes of forensic, pharmaceutical and environmental interest. A review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 49(6) (2019) 488-509.

[https://doi:10.1080/10408347.2018.1561242](https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1561242)

[150] W. Wei, Z. Liu, C. Liang, G.C. Han, J. Han, S. Zhang. Synthesis, characterization and corrosion inhibition behavior of 2-aminofluorene bis-Schiff bases in circulating cooling water. *RSC Adv.* 10(30) (2020) 17816-17828.

[https://doi: 10.1039/D0RA01903H](https://doi.org/10.1039/D0RA01903H)

[151] U. Krishnan, S.K. Iyer. Iminothiophenol Schiff base-based fluorescent probe for dual detection of Hg<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions and its application in real sample analysis. *J. Photochem. Photobiol.* 425 (2022) 1-17.

[https://doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113663](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113663)

[152] B. Bharali, H. Talukdar, P. Phukan, D.K. Das. A new Schiff Base based fluorescent sensor for Al (III) based on 2-Hydroxyacetophenone and o-Phenylenediamine. *J. Fluoresc.* 30(4) (2020) 751-757.

[https://doi: 10.1007/s10895-020-02527-w](https://doi.org/10.1007/s10895-020-02527-w)

[153] B. Fatima, D. Hussain, S. Bashir, H.T. Hussain, R. Aslam, R. Nawaz, H.N. Rashid, N. Bashir. M. Najam-ul-Haq. Catalase immobilized antimonene quantum dots used as an electrochemical biosensor for quantitative determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from CA-125 diagnosed ovarian cancer samples. *Mater. Sci. Eng.* 117 (2020)1-7.

[https://doi: 10.1016/j.msec.2020.111296](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111296)

[154] M.N. Abou-Omar, M.S. Attia, H.G. Afify, M.A. Amin, R. Boukherroub, E.H. Mohamed. Novel optical biosensor based on a nano-gold coated by Schiff base doped in sol/gel matrix for sensitive screening of oncomarker CA-125. *ACS Omega.* 6(32) (2021) 20812-20821.

[https://doi: 10.1021/acsomega.1c01974](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01974)

[155] S.M. Sheta, M.A. Akl, H.E. Saad, ESRH. El-Gharkawy. A novel cerium (iii)-isatin Schiff base complex: Spectrofluorometric and DFT studies and application as a kidney biomarker for ultrasensitive detection of human creatinine. *RSC Adv.* 10(10) (2020) 5853-5863.

[https://doi: 10.1039/C9RA10133K](https://doi.org/10.1039/C9RA10133K)

[156] N. Fahmi, A. Kumari, R. Meena, R.V Singh. Synthesis, characterization, antimicrobial and DNA cleavage study oorganoantimony (III) and organoarseni(III) complexes with monofunctional bidentate Schiff base. *Indian J. Chem.* 60(3) (2021) 341-347

<http://op.niscpr.res.in/index.php/IJCA/article/viewFile/31459/465478981>

[157] N.P. Yahaya, M.S. Mukhtar. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Mixed Ligands of Schiff Base and It's Metal(II) Complexes Derived from Ampicilin, 3-Aminophenol and Benzaldehyde. *Sci. J. Chem.* 9(1) (2021). 9-13.

[https://doi: 10.11648/j.sjc.20210901.12](https://doi.org/10.11648/j.sjc.20210901.12)

[158] F.N. Elijah, T.M. Fasina, O.B. Familoni, N. Revaprasadu. Synthesis, Spectral and Biological Studies of Schiff Bases Derived from 3-Aminophenol and Substituted Benzaldehydes. *ILJS*. 2(1) (2015) 95-109.

<https://doi.org/10.54908/iljs.2015.02.01.008>

[159] A. K. Suleiman, A. H. Sadi, H. Badamasi. M. Ahmadu. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Schiff Base Derived from 2-Amino Phenol and O-Anisaldehyde and Its Co (II), Cu (II) and Zn (II) Complexes. *DUJOPAS*. 9 (2a) (2023) 301-310.

<https://dx.doi.org/10.4314/dujopas.v9i2a.30>

[160] B. Rafique, S. Kalsoom, A.A. Sajini, H. Ismail, M. Iqbal. Synthesis, Characterization, Biological Evaluation and DNA Interaction Studies of 4-Aminophenol Derivatives: Theoretical and Experimental Approach. *Mol*. 27(4) (2022) 1-19.

<https://doi: 10.3390/molecules27041352>.

[161] A. M. Jabbi, H.N. Aliyu, S.I. Aku, A.M. Kabir. synthesis characterization and antimicrobial studies of metal(II) complexes with schiff base derived from 2-aminophenol and 2-hydroxy-6-methoxy-3-quinolinecarboxaldehyd. *FJS*. 4(2) (2020) 452-458.

<https://doi.org/10.33003/fjs-2020-0402-228>

[162] F.N. Ejiah, T.M. Fasina, N. Revaprasadu, F.T. Ogunsola, O.B. Familoni. Investigation of Some Novel Schiff Base Copper (II) Complexes of 2-aminophenol and ortho Substituted Benzaldehydes as Potential Antiseptic Agents. *Commun. Phys*. 11(2) (2024) 252-256.

<https://www.researchgate.net/publication/353082717>

[163] T. Paul, F. Hossen, K. E-Zahan, M. Haque, S. Hossain, R. Zamir, A. Asraf. Schiff base metal complexes: Synthesis, Characterization, Thermal Analysis and Antibacterial Activity. *Asian J. Research Chem*. 13(4) (2020) 265-274.

<https://doi: 10.5958/0974-4150.2020.00052.8>

[164] K. Savitha, S. Vedanayaki. Synthesis, Spectral Elucidation, Antibacterial, Antioxidant and DNA Studies Of ONNO Tetradentate Schiff Base Metal (II) Complexes derived From Benzene-1,4-Dicarboxaldehyde. *Indian J. Chem*. 13(8) (2021) 682-691.

<https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/57486/1/IJCA%2060A%285%29%20682-691.pdf>

[165] G. Valarmathy, R. Subbalakshmi, Rasikamary. Synthesis, Spectral Characterisation and MIC Evaluation of Schiff Base Ligands Derived from o-Vanillin. *Der Chemica Sinica*. 9(3) (2018) 727-735.

<https://www.imedpub.com/articles/synthesis-spectral-characterisation-and-mic-evaluation-of-schiff-base-ligands-derived-from-ovanillin.pdf>

**[166]** S.J. Sultan, I.E. Alsalihi, A.S. Al-Fahdawi, Amer Jabar. Synthesis, Charecterization and Antibacterial Study of New Glyoxilic Acid and Its (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) MnII Ion Complex. Egypt. J. Chem. 63(1) (2020) 325 - 335.

<https://doi: 10.21608/ejchem.2019.17061.2052>

## *Chapitre II*

### *Méthodes d'études et conditions opératoires*

Ce chapitre regroupe les techniques expérimentales et méthodes utilisées ainsi que les produits et la composition de l'acier utilisé.

## II.1. Méthodes d'étude

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

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

La CCM est une technique de chromatographie planaire dont la phase mobile est liquide. Elle est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse (CCM analytique) ou de purification (CCM préparative) [1]. Elle est considérée comme une méthode chromatographique durable en raison de ses avantages, tels que :

- Une utilisation minimale de solvants
- Une exécution facile
- Débit d'échantillons élevé (c'est-à-dire analyse simultanée de 8 à 10 échantillons en utilisant le même solvant de développement)
- La rentabilité

Elle est souvent utilisée pour identifier des composés inconnus en fonction de leur facteur de rétention ( $R_f$ ), qui mesure la distance parcourue par un composé dans la plaque par rapport au front du solvant qui est défini par l'expression (II.1) [2]:

$$R_f = d_{\text{sub}}/d_{\text{sol}} \quad (\text{II.1})$$

$d_{\text{sub}}$  : Distance parcourue par le composé.

$d_{\text{sol}}$  : Distance parcourue par le solvant.

#### II.1.1.2. Point de fusion

Le point de fusion d'une substance est la température à laquelle elle passe de l'état solide à l'état liquide. Les points de fusion des composés chimiques sont régulièrement déterminés et signalés, et ils peuvent servir d'indicateur utile de l'identité et de la pureté de la substance. Au point de fusion, les phases solide et liquide existent en équilibre. Le point de fusion d'une substance dépend de la pression et est généralement spécifié à une pression standard telle que 1 atmosphère ou 100 kPa [3].

#### II.1.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse quantitative qui permet de déterminer la présence ou l'absence des groupes fonctionnels dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400

cm<sup>-1</sup>. Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 nm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée [4].

#### **II.1.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est l'une des méthodes analytiques largement utilisées dans la recherche chimique pour l'analyse qualitative et quantitative des composés organiques et inorganiques. Cette méthode est largement appliquée et est généralement utilisée pour la détermination de composés en très petites quantités. La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de mesure de la longueur d'onde et de l'intensité de la lumière ultraviolette et visible absorbée par un échantillon. Les échantillons reçoivent un rayonnement UV (ultraviolet) à une longueur d'onde de 180 à 380 nm et au visible (lumière visible) à une longueur d'onde de 380 à 780 nm [5].

#### **II.1.1.5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux. Son utilisation la plus importante se trouve dans la chimie organique. En principe, la RMN est applicable à tout noyau possédant un spin [6]. La RMN est basée sur le principe selon lequel plusieurs noyaux ont une rotation et chaque noyau est chargé électriquement. Lors de l'application d'un champ magnétique externe, un transfert d'énergie peut se produire entre l'énergie de base et un niveau d'énergie plus élevé (généralement un seul espace énergétique). Le transfert d'énergie se produit à une longueur d'onde qui correspond aux radiofréquences et l'énergie est libérée à la même fréquence lorsque le spin revient à son niveau de base. Le signal correspondant à ce transfert est mesuré de plusieurs manières et traité, de manière à obtenir un spectre de RMN pour le noyau concerné [7].

#### **II.1.1.6. La microscopie optique.**

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en absence et en présence des inhibiteurs.

#### **II.1.1.7. Microscopie à balayage électronique (MEB).**

Le MEB est un instrument avancé et polyvalent largement utilisé pour observer les phénomènes de surface des matériaux. Il fournit des informations sur les caractéristiques et la texture de la surface, la forme, la taille et la surface. L'instrument MEB est basé sur le principe selon lequel les électrons primaires libérés par la source fournissent de l'énergie aux électrons atomiques de l'échantillon qui peuvent ensuite être libérés sous forme d'électrons secondaires (SE), et une image peut être formée en collectant ces électrons secondaires à partir de chaque

point de l'échantillon. De plus, les électrons primaires produits et émis par le canon à électrons sont accélérés par chauffage ou application d'une énergie élevée comprise entre 1 et 40 keV [8].

#### **II.1.1.8. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de détecter les températures de transformations de phase d'un échantillon. Le principe de mesure repose sur le fait qu'à chaque transition de phase d'un matériau est associée une variation énergétique. Cette conversion d'énergie est mesurée dans un système ATD en chauffant et en refroidissant une substance inerte (la référence) et l'échantillon à analyser. Des thermocouples sont utilisés pour déterminer une différence de température entre les deux creusets qui se produit lors d'une transition de phase. Ces processus, exothermiques ou endothermiques, se traduisent par des pics négatifs ou positifs respectivement dans le signal mesuré. A l'inverse, si aucune transformation de phase n'a lieu, les creusets chauffent de la même manière et aucun signal n'est généré.

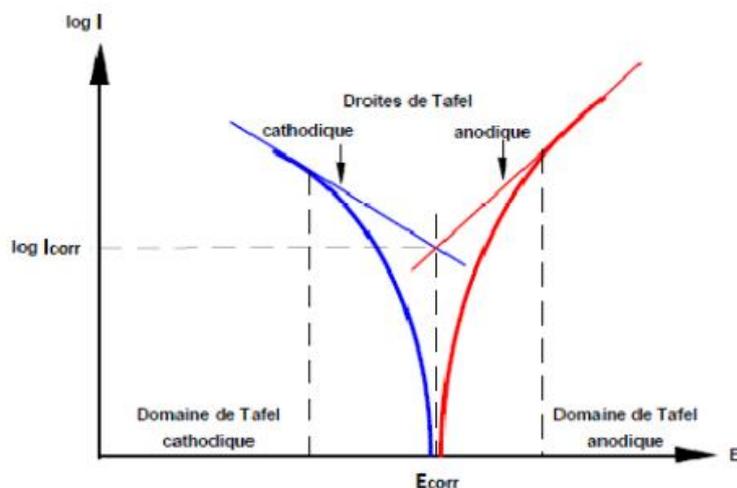
#### **II.1.1.9. Diffraction des rayons X (DRX).**

Les rayons X ont des longueurs d'onde comparables à la taille atomique et, par conséquent, les intensités de la technique de diffraction des rayons X ou les diagrammes de diffraction sont utilisés pour exploiter les informations sur les structures atomiques.

### **II.1.2. Méthodes électrochimiques utilisées**

#### **II.1.2.1. Courbes de polarisation**

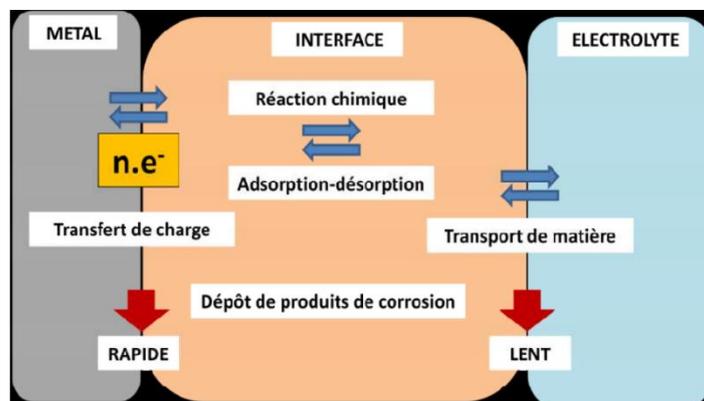
La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, à savoir : la vitesse de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) (**Figure II. 1**) [9].



**Figure II.1 :** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

### II.1.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

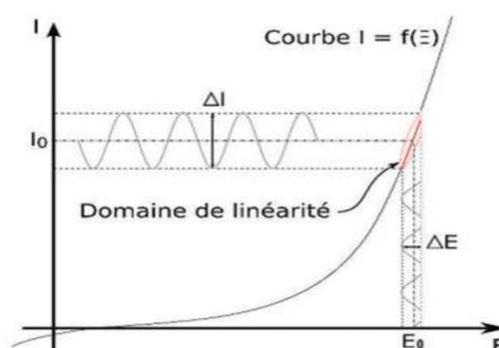
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) offre des données cinétiques et mécanistiques de divers systèmes électrochimiques et est largement utilisée dans les études de corrosion. Elle est basée sur la perturbation d'un système électrochimique en équilibre ou en état stable, via l'application d'un signal sinusoïdal (tension alternative ou courant alternatif) sur une large gamme de fréquences et la surveillance de la réponse sinusoïdale (courant ou tension, respectivement) du système face à la perturbation appliquée [10]. Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (Figure II.2).



**Figure II.2.** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ( $\omega$ ) par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut-être imposé et le potentiel enregistré.

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (**Figure II.3**).



**Figure II.3.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ( $\omega$ ) ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{im}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_{re}(\omega)$ . Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log |Z(\omega)|$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$ . Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des différents résultats mais restent complémentaires. L'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail / électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist, qui consiste à représenter la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{im}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_{re}(\omega)$  et qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) (**Figure II.4**) [11].

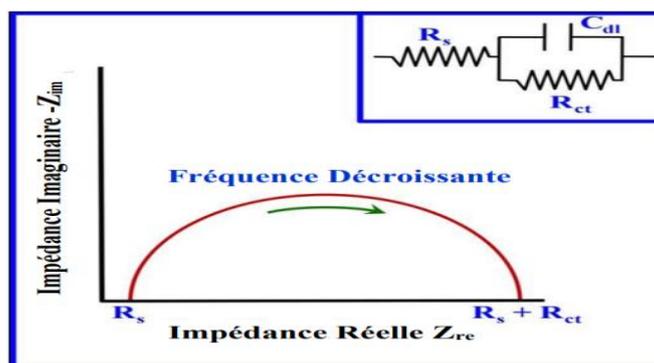


Figure II.4 : Courbe théorique de l'impédance électrochimique.

### II.1.2.3. Mesure de perte de masse (Gravimétrie)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter 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 dans une solution corrosive maintenue à température constante.

### II.1.3. Etudes théoriques

Avec le développement de la science informatique, les simulations de chimie quantique et de dynamique moléculaire sont devenues des outils bénéfiques pour l'étude approfondie des mécanismes d'inhibition de la corrosion [12]. Les méthodes de simulation telles que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (MDS) sont considérées comme des outils analytiques importants [13, 14].

#### II.1.3.1. Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode de calcul puissante qui permet de prédire la structure électronique et les propriétés des molécules, ce qui est essentiel pour comprendre le mécanisme d'inhibition et optimiser les performances de ces composés. Le logiciel Gaussian 6.0 a été utilisé pour tous les calculs, ces mêmes calculs de chimie quantique ont été réalisés avec la théorie fonctionnelle de la densité DFT pour respecter la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr(B3LYP) et un ensemble de base 6-31G (d, p) [15, 16].

#### II.1.3.2. 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.

## II.2. Appareillages utilisés et conditions opératoires

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

La pureté des bases de Schiff synthétisés a été contrôlée par chromatographie sur couche mince sur des plaques E-Merck de 0,25 mm d'épaisseur (60F-254) de gel de silice. L'éluant

était un mélange de méthanol et de dichlorométhane avec un rapport stœchiométrique de 4.5/ 0.5 et les taches ont été visualisées sous lumière UV modèle Fischer.

### **II.2.2. Point de fusion**

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil numérique banc de Kofler 7779. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, la température varie de 40°C à 250°C, sur laquelle on déplace un échantillon.

### **II.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)**

Les spectres IR présentés dans ce travail ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 1000-FT-IR en utilisant des pastilles de KBr anhydre dans un domaine de fréquence allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.2.4. Spectroscopie UV-visible**

Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis 1800 UNICAM (version vision 32). Ils ont été obtenus dans une solution de méthanol en utilisant des cellules en quartz standard de 1 cm.

### **II.2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN des ligands ont été mesurés sur un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz à 297 K au laboratoire d'Innovation thérapeutique - UMR 7200 Faculté de Pharmacie Illkirch Strasbourg France en utilisant le DMSO- $d_6$  comme solvant.

### **II.2.6. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)**

Les spectres thermiques d'ATG/ATG ont été enregistrés sur un Perkin Elmer TGA 4000 sous atmosphère d'azote et dans une plage de température de 50 à 600 °C.

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

Pour identifier et confirmer la structure des composés synthétisés, nous avons réalisé l'analyse DRX monocristalline. Les données de diffraction ont été recueillies à 150(2) K sur un diffractomètre à photons Bruker D8 Venture en utilisant un rayonnement MoK $\alpha$  monochromé graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant les programmes *SHELXS 97* [17]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés anisotropiquement mais les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions géométriques sans raffinement.

### **II.2.8. Mesure électrochimique**

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique à double parois équipée par un couvercle à 4 trous permettant de placer en position fixe nos éléments de travail liés avec un Voltalab40, piloté par un logiciel d'analyse « Voltmaster 4 » Le potentiel appliqué à nos échantillons varie de façon continue, avec une vitesse de balayage

égale à 1 mV/s. L'électrode de travail (ET) utilisée est un acier F10 de forme cylindrique de 6 mm de diamètre.

Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence, elle est de type Tacussel au calomel saturé au mercure-oxyde mercurieux (Hg/HgO). Elle est placée le plus près possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique. La contre-électrode ou électrode auxiliaire, est une plaque de platine d'une surface de 1 cm<sup>2</sup>, assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle est placée en proximité de l'électrode de travail afin d'homogénéiser le champ électrique. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.

### II.2.9. Composition de l'acier.

L'acier utilisé comme électrode de travail est une barre armature du béton d'acier F10. Sa composition est donnée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Composition de l'acier de construction F10 en pourcentage massique.

éléments	C	S	Mn	Si	Fe
%	0.1	0.07	0.07	0.15	99.61

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, La surface de l'acier subit avant chaque essai un polissage mécanique de la surface de l'électrode avec du papier abrasif à différentes granulométries (180, 320, 600, 800, 1000, 1200 , 2500 et 4000) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis nous procédons à un décapage avec la pâte d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), puis on rince à l'eau distillée jusqu'à ce que sa surface devienne lisse et brillante.

### II.2.10. Solution de travail.

La solution électrolytique est préparée presque avec la même composition chimique que celle de la phase liquide interstitielle du béton : Hydroxyde de potassium (KOH)= 39 g/l et l'oxyde de calcium (CaO) = 0,128 g/l. NaCl=0.8 M

### II.2.11. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimiques ont été relevés au potentiel de corrosion, après 30 min d'immersion. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences de 100 KHz à 10 mHz avec dix points par décade au moyen d'un Voltalab PGZ 201.

### II.2.12. Mesures de gravimétrie

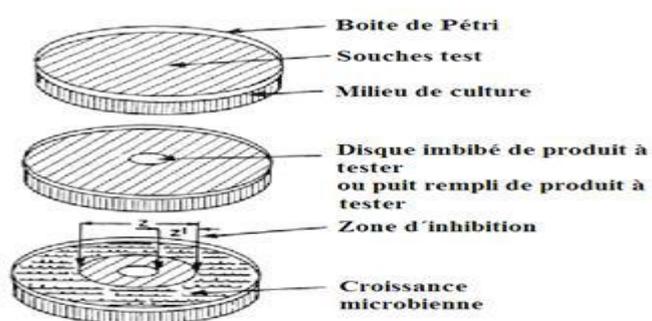
Dans cette étude on a des échantillons d'acier doux F10 de forme cylindrique de surface (s = 1374 mm<sup>2</sup>). Pour préparer les échantillons, une gamme de papier émeri a été utilisée pour abraser la surface. Par la suite, ils ont été soigneusement nettoyés avec de l'eau distillée et de

l'acétone. Les échantillons ont ensuite été immergés dans un bécher de 10 ml. Le volume de l'électrolyte NaCl 0.8 M est de 8 ml. Ils sont immergés en position inclinée, dans la solution corrosive, sans et avec inhibiteur. Ensuite, les coupons d'acier doux ont été lavés à l'eau distillée, séchés à un flux d'air. L'échantillon est pesé, introduit immédiatement dans l'électrolyte. Le processus d'immersion a été mené à 293 K pendant une période de 24 h.

### II.3. Méthodes d'évaluation de l'activité biologique

#### II.3.1. Méthodologie de mesure de l'activité antibactérienne

L'évaluation de l'effet antibactérien des bases de Schiff synthétisées est testée par la méthode de diffusion sur gélose ou méthode de diffusion de disque, qui représente l'antibiogramme standard pour l'étude de l'activité antibactérienne. Elle est basée sur la détermination de la concentration minimale inhibitrice pour les ligands ayant montré une activité par l'antibiogramme standard. Cette étude a été réalisée dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), qui représente un solvant stérile, ne favorisant pas la croissance des bactéries [18]. On a utilisé des disques de papier buvard de 6 mm de diamètre, imprégnés par un volume connu des solutions des composés synthétisés. On y dépose à la surface un milieu gélosé (Agar de Muller Hinton « AMH »), préalablementensemencé par écouvillonnage en surface par la suspension bactérienne. Après incubation pendant 24h à 37°C, la lecture des résultats est faite par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition en mm (**Figure II.5**).



**Figure II.5 :** Illustration de la méthode de diffusion sur boîte de Pétri.

##### II.3.1.1. Préparation du milieu de culture

On a procédé à une stérilisation et une surfusion du milieu de culture (Muller Hinton) avec un autoclave pendant 15 min à 121°C, puis on le verse dans les boîtes de Pétri à 4 mm de hauteur et on le laisse quelques minutes jusqu'à la solidification.

##### II.3.1.2. Préparation de suspension bactérienne

À partir d'une culture pure des bactéries à tester sur un milieu d'isolement *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (G+), *Escherichia coli* (ATCC 25922) (G-),

*Pseudomonas aureginosa* (ATCC 10197) (G-) et *Bacillus Subtilis* (ATCC10110) (G+) on racle par une anse de platine, quelques colonies sont bien isolées. Par la suite, on fait décharger l'anse dans 5 ml d'eau physiologique stérile à 0.9 %, et bien homogénéiser la suspension bactérienne. Sachant que toutes les cultures microbiennes ont été ajustées à 0,5 standards McFarland, qui sont visuellement comparables à une suspension microbienne.

#### **II.3.1.3. L'Ensemencement**

Dans un milieu stérile en présence de bec benzène, on fait l'ensemencement, après la préparation de la suspension bactérienne directement. Puis on trempe un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne. Ensuite, on le frotte sur la totalité de la surface gélosée, sèche, en tournant la boîte de Pétrie de 60° à chaque fois.

#### **II.3.1.4. Dispersion des solutions des produits**

On a utilisé un papier buvard pour l'obtention des disques de 6mm de diamètre qui sont encore stérilisés à une température de 120°C pendant 20 minutes. Les disques sont disposés sur la surface de la gélose à l'aide d'une pince stérilisée au bec benzène. Les différents disques doivent être à une distance d'environ 30 mm. Un volume de 10 µl de solution est ajouté sur les disques.

#### **II.3.1.5. L'incubation**

Les boîtes sont incubées 18 à 24 heures à 37°C dans l'étuve. La lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition en millimètre à l'aide d'une règle pour chaque produit testé. Plus le diamètre de cette zone est grand, plus la souche est sensible au produit testé ; par contre, plus il est petit, plus la bactérie est résistante.

### **II.3.2. Méthodes d'évaluation de l'activité Antifongique**

L'évaluation de l'effet antifongique des bases de Schiff a été testée par la même méthode de l'activité antibactérienne avec quelques modifications.

L'évaluation de l'activité antifongique des composés synthétisés consiste à estimer l'inhibition de la croissance des levures en contact des différents produits, et ceci par la méthode de diffusion sur boîte de gélose (diffusion sur milieu gélosé) en utilisant des disques de papier buvard de 6 mm de diamètre préalablement stérilisés par autoclavage et trempés dans les produits à tester.

### **II.3.2.1. Préparation de l'inoculum**

La méthode de préparation de l'inoculum consiste à préparer, à partir d'une culture de 48 h sur milieu gélosé, une suspension fongique en solution saline d'eau physiologique stérile (0.9 % NaCl) à une concentration de  $0,5 \times 10^6$  CFU ml<sup>-1</sup>.

### **II.3.2.2. Diffusion sur milieu gélosé**

La méthode de diffusion sur milieu gélosé est réalisée sur le milieu Sabouraud dextrose (SDA). Le milieu est fondu dans un bain-marie à 95°C, puis versé simultanément et aseptiquement dans une boîte de Pétri à raison de 15 ml par boîte. Après refroidissement à température ambiante, la suspension de spore fongique estensemencée et le milieu est laissé se solidifier sur la paillasse. A l'aide d'une pince stérile, un disque de papier buvard de 6mm de diamètre préalablement stérilisé, est imbibé de la base de Schiff à tester (25mg/ml), puis le disque est déposé sur la surface gélosée sèche des boîtes de Pétri. Les boîtes sont laissées durant 20 minutes à température ambiante pour permettre la diffusion du produit. Elles sont ensuite incubées à l'étuve à 27°C pendant 48 heures.

### **II.3.2.3. Instruments utilisés**

Les moyens utilisés pour les essais biologiques sont résumés dans le **Tableau II.2**

**Tableau II.2.** Matériels utilisés et leurs rôles.

Matériels	Rôles
Milieu de culture Gélose Muller Hinton (MHA)	Pour cultiver les bactéries
Des boîtes de pétri	Pour remplir le milieu de culture et cultiver les bactéries
Une étuve réglable	Utilisée pour la stérilisation du matériel
Un réfrigérateur	Utilisée pour la conservation des produits et réactifs
Des tubes	Pour la dilution
Bec bunsen	Pour la stérilisation
Autoclave	Pour l'incubation des souches bactériennes
Disques à papier buvard	Utilisée pour l'absorption des produits testés
Disque antibiotique (Amoxyclav)	Utilisé comme témoin

#### II.3.2.4. Microorganismes testés

Les quatre souches bactériennes référentielles utilisées sont des souches de l'American type culture collection (ATCC), et constituent d'excellents modèles pour la recherche des effets antibactériens des différentes substances, il s'agit de :

- *Escherichia coli* ATCC 25922 G (-)
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 G (-)
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 G (+)
- *Bacillus Subtilis*. ATCC10110 G (+)

Les trois souches de champignons testés sont:

- Alternania
- phytophthora
- Fusarium Gxaminearum

et une souche fongique :

- Candida albicans.

Ces microorganismes sont pathogènes, responsables de certaines maladies infectieuses graves. Elles proviennent du laboratoire de Microbiologie Appliquée (LMA) de l'université de Sétif-1. Les caractéristiques des souches bactériennes utilisées sont regroupées au **tableau II.3**.

**Tableau II.3:** Caractéristiques des souches bactériennes utilisées.

Bactéries	Souches	Références	Pouvoir pathogène
Gram négatif	<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922	Infections des tissus profonds, diarrhée,..etc
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ATCC 27853	Sont souvent à l'origine d'infections nosocomiales..etc
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25923	Infections oculaires, toxico-infection alimentaires...etc
	<i>Bacillus Subtilis</i>	ATCC10110	Couser des infections cutanées légères, telles que des furoncles ou des anthrax, ou des infections plus graves, comme des pneumonies ou des bactériémies.

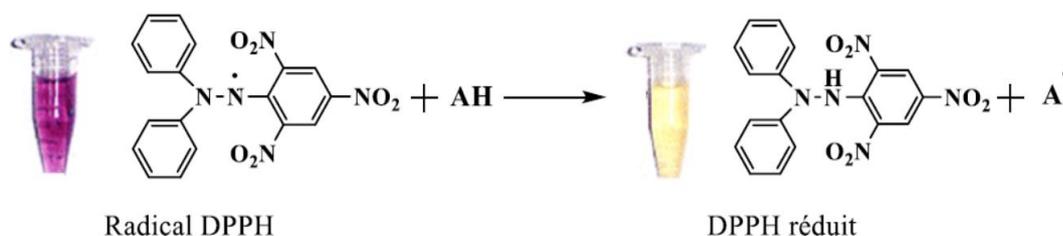
#### II.3.2.5. Milieu de culture utilisé

Les milieux de culture utilisés pour l'étude de l'activité antimicrobienne de nos produits sont :

- Gélose Muller Hinton (MHA) pour les bactéries
- (PDA) pour les Champignons

#### II.3.3. Méthode de DPPH

Le test DPPH est l'une des méthodes les plus courantes et relativement rapides utilisées pour estimer l'activité antioxydante d'un composé ou d'un extrait de plante. Le DPPH• (2, 2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est un radical libre stable, a une maximale absorption vers  $\lambda_{\text{max}}=517$  nm dans le méthanol et l'éthanol (**Schéma II.1**). Le radical DPPH est de couleur violette sous sa forme oxydée, si on ajoute un antioxydant il devient jaune, sa forme réduite est appelée 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine(DPPH-H) [19].



**Schéma II. 1** : Réduction du radical DPPH• par A-H, où **AH** est un composé capable de céder un H au radical DPPH.

Pour toutes les molécules, nous avons appliqué le même protocole expérimental. Nous avons ajouté 1 ml des bases de Schiff (ou standard BHT) dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) à différentes concentrations à 1 mL de la solution méthanolique de DPPH (0.08 mg/ml). Le mélange obtenu est laissé dans l'obscurité pendant 30 min à température ambiante. Les valeurs d'absorbances ont été mesurées à  $\lambda = 517$  nm. Ce test permet de déterminer IC50, concentration en substrat nécessaire pour réduire 50 % du radical libre.

L'activité de piégeage des radicaux des divers composés testés a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{APR}_{\text{DPPH}} \% = \frac{\text{ADPPH} - \text{A}_{\text{échantillon}}}{\text{ADPPH}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

où :  $\text{ADPPH}$  est l'absorbance de contrôle (solution de DPPH).

$\text{A}_{\text{échantillon}}$  est l'absorbance de l'échantillon testé (solution DPPH avec échantillon testé ou standard testé).

Le BHT est connu par ses propriétés antioxydantes. Il est donc utilisé comme standard.

#### II.3.4. Méthode de blanchissement du $\beta$ - carotène

Pour évaluer l'activité antioxydant des échantillons testés (L1, L2 et L3) nous avons utilisé le système  $\beta$ -carotène-acide linoléique selon la méthode décrite par A. Dapkevicius et coll. [20]. Une solution de  $\beta$ -carotène (0,5 mg) dans 1 ml de chloroforme a été ajoutée à 25  $\mu\text{l}$  d'acide linoléique et 200 mg de monopalmitate de polyoxyéthylène sorbitane (tween 40). Dans l'évaporateur rotatif, le chloroforme a été évaporé à 40 °C, puis 100 ml d'eau distillée saturée avec de l'oxygène ont été ajoutés au mélange. 2.5 ml du mélange ont été ajoutés à 0.35 ml des échantillons testés ou des standards positif (BHT) et négatifs (eau, éthanol) (2 mg/ml) préparé dans une solution méthanolique. L'absorbance a été déterminée à des temps différents (0, 2, 4, 6 et 24 h) à 490 nm. Les activités antioxydants relatives ont été calculées selon la formule suivante:

$$AA\% = \frac{A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{BHT}}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

où :  $A_{\text{échantillon}}$  : Absorbance en présence du produit à tester.

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

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

## Références bibliographiques

[1] M. Waksmundzka-Hajnos, M. Hawrył, A. Hawrył, G. Józwiak. Thin Layer Chromatography in Phytochemical Analysis. In: B. Buszewski, I. Baranowska. (eds) Handbook of Bioanalytics. Springer, Cham. (2022) 1-31.

[https://doi.org/10.1007/978-3-030-63957-0\\_24-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-63957-0_24-1)

[2] J.M. Bobbitt, A.E.S. Waring, R.J. Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar. (Ed). (1972).

[3] T. Imanto, E.R. Wikantyasning, S. Nurwaini, M. Amalia, N.S Sambudi, N.Y. Harun, Preparation and Solid-State Characterization of Ketoprofen-Succinic Acid-Saccharin co-Crystal with Improved Solubility. Int. J. Appl. Pharm. 16(1) (2024) 275-279.

<https://dx.doi.org/10.22159/ijap.2024v16i1>.

[4] D. Browning. Methodes spectroscopiques, (eds) Masson, Paris, (1974).

[5] R.A. Pratiwi, A.B.D. Nandiyanto. How to Read and Interpret UV-VIS Spectrophotometric Results in Determining the Structure of Chemical Compounds. Indonesian J. Educ. Res. Technol. 2(1) (2022) 1-20.

<https://doi.org/10.17509/ijert.v2i1.35171>

[6] A.H. Emwas, R. Roy, R.T. McKay, L. Tenori, E. Saccenti, G.A. Gowda, D. Raftery, F. Alahmari, L. Jaremko, M. Jaremko, D.S. Wishart. NMR spectroscopy for metabolomics research. Metabolites. 9(7) (2019) 1-39.

<https://doi.org/10.3390/metabo9070123>

[7] S. Biswas, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Kolkata 700032, India. (2021) 1.14.

<https://doi: 10.13140/RG.2.2.21290.54724/1>

[8] K. Akhtar, S. Ali Khan, S. Bahadar Khan, A.M. Asiri. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: S. Sharma (eds). Handbook of Materials Characterization. (2019) 113-145.

[https://doi: 10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4)

[9] H. Zhou, D. Chhin, A. Morel, D. Gallant, J. Mauzeroll. Potentiodynamic polarization curves of AA7075 at high scan rates interpreted using the high field model. npj mater. degrad. 6(1) (2022) 1-11.

<https://doi.org/10.1038/s41529-022-00227-3>

[10] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis. Electrochemical Impedance Spectroscopy— A Tutorial. ACS Meas. Sci. 3(3) 2023) 162-193.

<https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>

[11] H.S. Magar, R.Y.A. Hassan, A. Mulchandani. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sens.* 21(19) (2021) 1-21.

<https://doi.org/10.3390/s21196578>

[12] D.K. Verma, R. Aslam, J. Aslam, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, C. Verma. Computational modeling: theoretical predictive tools for designing of potential organic corrosion inhibitors. *J Mol Struct* .1236 (2021) 1-21.

<https://doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130294>.

[13] K .Ahmani, M .Galai, M. Ouakki, A .Elgendy, R .Ez-Zriouli, R .Lachhab, M. Cherkaoui . Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via environmentally friendly inhibitor (*Myrtus Communis*): combining experimental and theoretical methods. *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 1-27.

<https://doi: 10.1016/j.molliq.2021.11798>.

[14] R Haldhar, S.C Kim, A Berisha, V Mehmeti, L Guo. Corrosion inhibition abilities of phytochemicals: a combined computational studies. *J. Adhes. Sci. Technol.* 37(5) (2023) 842-857.

<https://doi: 10. 1080/01694243.2022.2047379>.

[15] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98(7) (1993) 5648-5652.

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

[16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.* 37 (1988) 785-789.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785E>

[17] G.M Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 64(1) (2008) 112-122.

<https://doi:10.1107/S0108767307043930>

[18] S.H. Woo, M.K. Park, M.C. Kang, T.K. Kim, Y.J. Kim, D.M. Shin, S.K. Ku, H.J. Park, H. Lee, J.M Sung, Y.S. Choi. Effects of Natural Extract Mixtures on the Quality Characteristics of Sausages during Refrigerated Storage. *Food Sci. Anim. Resour.* 44(1) (2024)) 146-164. \_

<https://doi: 10.5851/kosfa.2023.e66>

[19] N.N. Ahmed, S.S.J. Al-Touby, Y.B.A. Alrashdi, M.A Hossain. Isolation and characterization of cytotoxic and antioxidant biomarkers from the aerial parts of *Suaeda aegyptica*. (*ABST*). 6 (2024) 1-7.

<https://doi.org/10.1016/j.abst.2024.01.001>

[20] A. Dapkevicius, R. Venskutonis, T.A. Van Beek, J.P.H. Linssen. Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. *J. Sci. Food. Agric.* 77 (1998) 140-146.

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

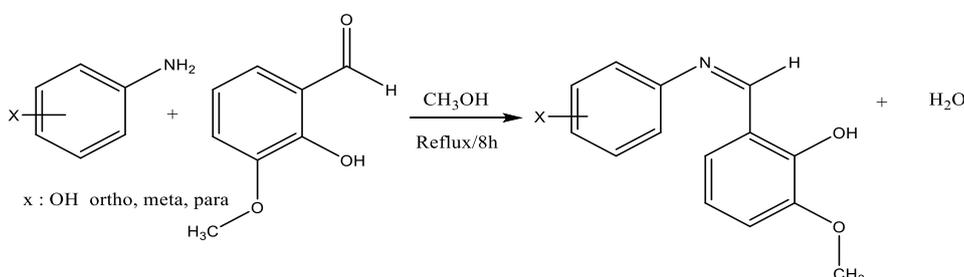
# *Chapitre III*

## *Synthèse et caractérisation physico-chimique*

Dans ce chapitre, nous décrivons le mode opératoire de la synthèse des trois composés bases de Schiff dérivées de la condensation du 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde et ortho/méta/para-aminophénol. Nous présentons ensuite les différentes méthodes physicochimiques et spectroscopiques telles que l'UV-Vis, FT-IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , utilisées pour l'identification des structures des composés obtenus ainsi que la diffraction des rayons X (DRX).

### III.1. Synthèse des composés bases de Schiff

Les bases de Schiff (E)-2-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-6-méthoxyphénol (L1), (E)-2-((3-hydroxyphenyl)imino)-methyl)-6-méthoxyphénol (L2), (E)-2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-6-méthoxyphénol (L3) ont été synthétisées par condensation équimolaire (1:1). Dans un ballon bicol de 100 ml, on dissout (4 mmol, 0,4365 g) du ortho ou méta ou para aminophénol dans 10 ml de méthanol et sous agitation magnétique, après une bonne homogénéisation, on ajoute goutte à goutte (4 mmol, 0,6086 g) du 2-hydroxy 3-méthoxybenzaldéhyde dissout dans 10 ml de méthanol. La couleur de la solution vire en orange et clair orange. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 8h. Les solutions ont ensuite été laissées refroidir quelques jours sous glace (choc thermique). Les précipités obtenus sont des cristaux en forme d'aiguilles de couleur orange et orange clair. Ils ont été collectés par filtration suivie d'un lavage avec du méthanol et de l'éther diéthylique (**Schéma III.1**).



**Schéma III.1** : Mécanisme réactionnel des composés L1, L2 et L3.

Des tests de solubilité sur ces composés révèlent qu'ils sont insolubles dans l'eau, partiellement solubles dans l'éthanol mais solubles dans le DMF, le DMSO et le CHCl<sub>3</sub>. La pureté des bases de Schiff synthétisés a été contrôlée par chromatographie sur couche mince sur des plaques E-Merck de 0,25 mm d'épaisseur (60F-254) de gel de silice. L'éluant était un mélange de méthanol et de dichlorométhane avec un rapport stoechiométrique de 4,5 : 0,5, et les taches ont été visualisées sous lumière UV. Les points de fusion de ces derniers ont été

également mesurés. Les rendements et les points de fusion des trois composés synthétisés sont regroupés dans le tableau **III. 1**.

**Tableau III. 1** : Principaux caractères physicochimiques des composés synthétisés.

Base de Schiff	Couleur	Rendement	Point de fusion (°C)
L1	Orange	40.74	195
L2	Orange clair	55.29	162
L3	Orange clair	57.88	150

### III.2. Caractérisation des trois bases de Schiff L1, L2 et L3

#### III.2.1. Caractérisation structurale du composé L1 par DRX

Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire. La croissance du germe cristallin de L1 était réalisée par la méthode d'évaporation de solvant, dans le méthanol.

La diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée à **296 K** par un diffractomètre Bruker APEX CCD II [1], équipé d'un monochromateur en graphite utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.0^\circ$  à  $31.2^\circ$ . Le composé L1 se cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace *Pbcn*.

Les données cristallines et les paramètres de raffinement sont résumés dans le tableau **III.2**.

**Tableau III.2:** Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L1.

Formule Moléculaire	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	243.25
Température (K)	296
Système cristallin	Orthorhombic
Group spatial	Pbcn
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.0347 (7), 12.6535 (8), 20.1144 (12)
$\alpha = \beta = \gamma$	90.00°
Couleur de cristal	Jaune
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2299.5 (3)
<i>Z</i>	8
Radiation $\lambda$ , <u>Mo</u> <i>K</i> $\alpha$	0.71073 Å
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.10
<i>F</i> (000)	1024
$\theta_{\max}$ , $\theta_{\min}$	31.2°, 2.0°
<i>h</i>	-7 13
<i>k</i>	-18 18
<i>l</i>	-28 29
Réflexions mesurées/indépendantes	15030, 3722
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.023
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.057, 0.209, 1.57
No de réflexions	3722
No de paramètres	167
Nombre de contraintes	0
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ , ( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.64, -0.69, 1.318

### III.2.1.1. Unité asymétrique

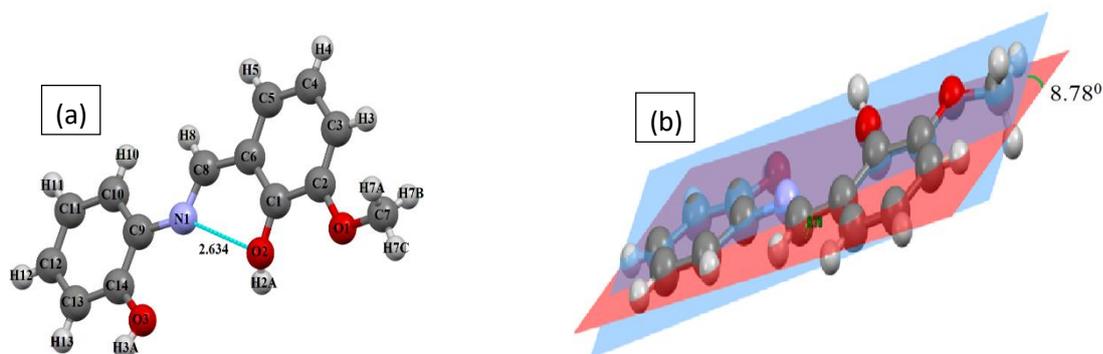
Le composé cristallisé dans le méthanol donne des cristaux sous forme d'aiguilles jaunes de formule C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. L'unité asymétrique est présentée sur la figure **III.1**.

Les longueurs et angles de liaison se situent dans les plages normales [2, 3]. Les liaisons et les angles entre les atomes du composé L1 sont regroupés dans le tableau **III.3**. Les longueurs

et angles de liaison dans les cycles aromatiques et le groupe azométhine sont cohérents avec ceux attendus pour l'atome de carbone  $sp^2$ . Pour l'atome d'azote imine N1, la longueur de liaison N1—C8 de 1,313(15) Å est cohérente avec les doubles liaisons et la longueur de liaison N1—C9 de 1,415(17) Å est cohérente avec la liaison simple. Les angles de liaison C8—N1—C9 de 125.85 (10)° et N1—C9—C10 de 123.25 (11) confirment leur caractère  $sp^2$  pour les atomes N1 et C9, respectivement. D'un autre côté les valeurs des liaisons C—C des atomes C1—C5, C9—C14 et celles des angles de liaison comprenant ces atomes sont en corrélation avec les grandeurs usuelles trouvées dans les systèmes aromatiques. Ces angles montrent des variations typiques observées dans les systèmes aromatiques et hétéroaromatiques substitués. Les angles de liaison imitent à la fois les effets électroniques et stériques, représentant la structure plane générale du système aromatique. Les angles au sein du cycle aromatique sont proches de 120°, caractéristiques des carbones hybridés  $sp^2$  dans une structure cyclique de type benzène. Des écarts mineurs sont dus à la présence de substituants [4]. Tous les atomes H restants ont été placés dans des positions géométriquement idéalisées (C—H = 0,93 Å) et contraints de se déplacer sur leurs atomes parents [5].

L'étude des bases de Schiff a conduit à la proposition selon laquelle les molécules présentant un thermochromisme sont planes, tandis que celles présentant un photochromisme ne sont pas planes. Cette planéité de la molécule permet au proton d'être transféré par la liaison hydrogène dans l'état fondamental avec une faible exigence énergétique [6].

Notre étude montre que le composé L1 est presque plane, avec un angle dièdre de 8.78° entre les cycles A (atomes C1-C6) et B (atomes C9-C14) donc le composé est thermochromique (**Figure III.1**). Le thermochromisme est dû à un changement dans la configuration des électrons induit par le transfert de protons, qui peut se produire dans l'état fondamental et nécessite un système moléculaire plan [7].



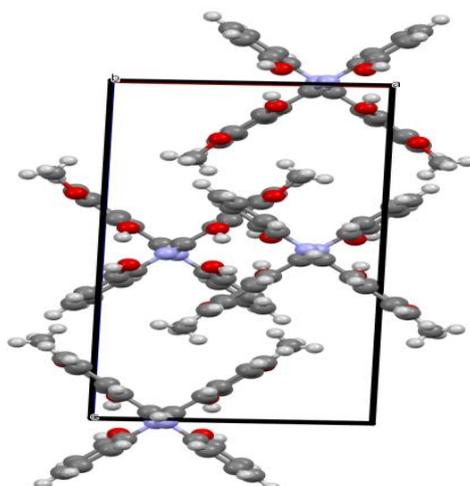
**Figure III.1:** Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du composé L1 (a); distorsion de la structure moléculaire (b).

**Tableau III.3** : Longueur des liaisons et angles du composé L1

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
O1—C2	1.368 (15)	C8—N1—C9	125.85 (10)
O1—C7	1.427 (17)	C6—C8—N1	123.70 (11)
O2—C1	1.290 (14)	N1—C9—C10	123.25 (11)
O3—C14	1.350 (14)	N1—C9—C14	116.70(12)
N1—C8	1.313 (15)	H8—C8—N1	117.95(12)
N1—C9	1.415 (17)	C2—O1—C7	117.17 (11)
C1—C2	1.440 (19)	O1—C2—C1	113.38 (10)
C2—C3	1.370 (19)	O1—C2—C3	125.40 (13)
C3—C4	1.416 (2)	O1—C7—H7A	109.52(12)
C4—C5	1.368 (17)	O1—C7—H7B	109.80(12)
C5—C6	1.417(19)	O1—C7—H7C	109.84(12)
C6—C8	1.414(16)	C1—O2—H2A	110.30 (14)
C6—C1	1.423 (18)	O2—C1—C2	121.27 (13)
C9—C10	1.396 (16)	O2—C1—C6	122.44 (12)
C10—C11	1.390 (18)	C14—O3—H3A	107.78(12)
C11—C12	1.388 (19)	O3—C14—C9	117.96 (10)
C12—C13	1.396 (16)	O3—C14—C13	122.55 (12)
		C1—C2—C3	121.22 (11)
		C2—C3—C4	120.98 (11)
		C9—C10—C11	120.10 (11)
		C10—C11—C12	119.89 (12)
		C13—C14—C9	119.38 (12)

### III.2.1.2. Maille élémentaire

La maille élémentaire du composé L1 contient huit unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle. Les paramètres de maille sont les suivantes  $a = 9.0347 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.6535 (8) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.1144 (12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ , de volume  $V = 2299.5 (3) \text{ \AA}^3$  et  $Z = 8$  (nombre de motifs par maille) (Figure III.2).



**Figure III.2** : Représentation de la maille élémentaire de la structure du composé L1.

### III.2.1.3. Les liaisons hydrogène de L1

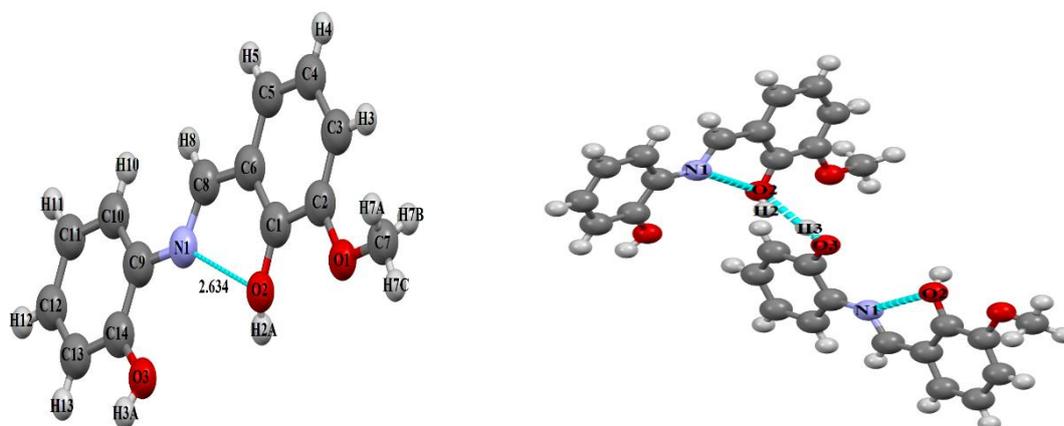
La structure cristalline est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires [8]. La forme cristalline du composé L1 a montré deux types de liaison hydrogène (N–H...O ou N–H...O). Il existe une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes N1–O2 et N1–O3. Les distances de liaison N1–O2 (2,634 (4) Å) et N1–O3 (2,674 (4) Å) indiquent clairement une forte liaison hydrogène intramoléculaire ; un critère pour la liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène et d'azote est considéré comme étant que la distance O–N doit être plus courte que 3,07 Å des rayons de van der Waals [9]. La longueur de la liaison hydrogène intramoléculaire N1–O2 et N1–O3 est comparable à celle de la N–(2-hydroxy-1-naphtylidène)4-aminomorpholine [10] (Tableau III.4).

Dans la structure cristalline, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Des liaisons hydrogène intermoléculaires se produisent également entre O3–H3...O1 (3,046 (4) Å) et O3–H3...O2 (2,625(4) Å) (Figure III.3).

**Tableau III. 4 :** Distances et angles des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires observées dans L1.

type	Donner...Acceptor	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...[Å]
Intra	O2—H...N <sup>i</sup>	0.781	2.781	2,634	92.67
	O3—H...N <sup>i</sup>	0.817	3.476	2,674	167.41
inter	O3—H...O1 <sup>i</sup>	0.817	1.813	3,046	172.47
	O3—H...O2 <sup>i</sup>	0.817	2.602	2,625	115.94

<sup>i</sup>code de symetrie: -x, 0,5 + y, 0,5 - z)



**Figure III.3:** Représentation de l'interaction intramoléculaire et intermoléculaire par liaison d'hydrogène présentes dans le cristal L1.

Le réseau cristallin est l'arrangement tridimensionnel symétrique de particules dans trois directions de l'espace. La figure **III.4** représente une projection en perspective du réseau de L1. On observe que la molécule alterne tête-queue, les atomes sont ordonnés de manière à former un empilement de lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques.

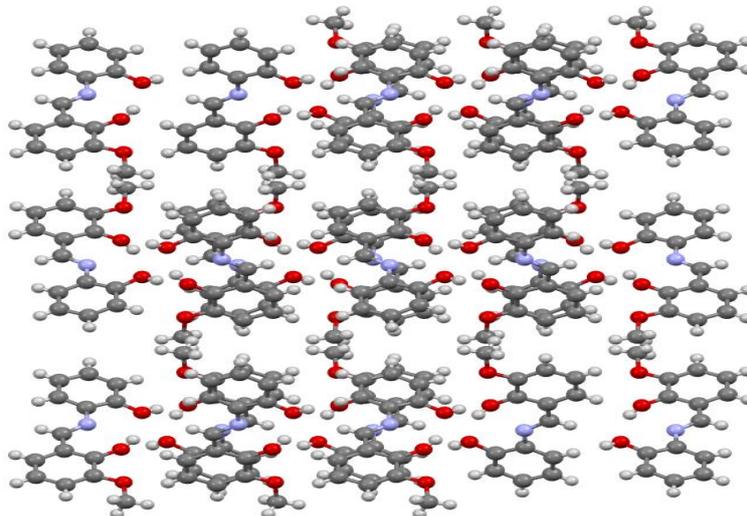


Figure **III.4** : Vue en perspective du réseau cristallin du composé **L1**

Selon les trois axes du réseau cristallin, il est observé que l'empilement des molécules de composé L1 sont dressées en lignes parallèles et cet empilement crée des tunnels à l'intérieur du réseau cristallin selon les plans a (100) et c (001), tandis que pour le plan b (010), cet empilement est croisé, créant ainsi des tunnels à l'intérieur du spectre (**Figure III.5**).

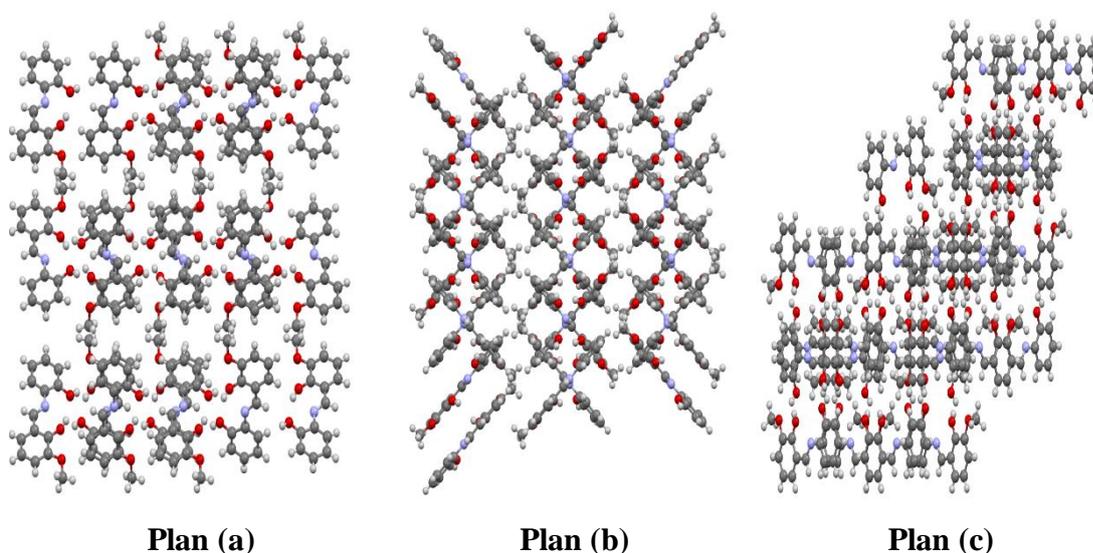


Figure **III. 5** : Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du composé **L1** : a) Plan **a** (100), b) Plan **b** (010), c) Plan **c** (001).

### III.2.2. Caractérisation structurale du composé L2 par DRX

La description et les données cristallographiques du composé L2 ont été identifiées et confirmées par l'analyse spectroscopique de diffraction des rayons X (DRX). L'enregistrement des données a été réalisé à **296 K** sur un diffractomètre Bruker *APEX-II* CCD, équipé d'un dispositif de refroidissement cryosystème, utilisant la radiation **K $\alpha$**  du Molybdène ( $\lambda = 0.71073$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 1.264 à 30.701°, sur un monocristal de dimension 0.34 × 0.21 × 0.11 mm<sup>3</sup>. Le composé L2 cristallise selon une structure Triclinic, dans le groupe d'espace P. La structure a été résolue en utilisant le programme *SHELXS 97* [11]. L'affinement de la structure du composé L2 a conduit aux facteurs d'accord : R1 = 5.3 %, wR2 = 10.7 %. Ces résultats reflètent la bonne qualité des données collectées [12]. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau **III.5**.

**Tableau III.5:** Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L2.

Formule Moléculaire	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	243.26
Système cristallin	Triclinic,
Group spatial	P
Couleur de cristal	jaune
Température (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.2301 (5), 8.9320 (6), 16.2510 (11)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	82.554 (3), 89.504 (3), 76.913 (3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1153.53 (8)
<i>Z</i>	4
Radiation Group spatial	Mo K $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å )
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.10
Taille de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.34 × 0.21 × 0.11
Description du cristal	aiguille
$\theta_{\max}$ , $\theta_{\min}$	1.264, 30.701
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.98, 0.99
Réflexions mesurées/indépendantes	23801, 6870, 4928
$R_{\text{int}}$	0.023
( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.712
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.053, 0.107, 0.95
No de réflexions	4928
No de paramètres	337
Nombre de restreintes	4
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.77, -0.44
Nombre de données observées, [ $I > 2.0\sigma(I)$ ]	4928

### III.2.2.1. Unité asymétrique

Le composé L2 possède deux molécules cristallographiquement indépendantes dans l'unité asymétrique (**Figure III.6**). Les liaisons et les angles entre les atomes du composé L2 sont regroupés dans le tableau **III.6**. On observe qu'il y a deux types de liaisons C-N dans la molécule L2 : la liaison simple et la liaison double. La distance du carbone et de l'azote du fragment imine C8-N1 et C22-N2 est d'environ 1,306 (2) et 1,316 (2) Å, ce qui confirme la double liaison (C=N). D'autre part, les distances entre les atomes d'azote et les atomes de carbone aromatique N1 — C9 et N2 — C23 qui sont respectivement de 1,415 (19) et 1,411 (19) Å révèlent une liaison simple avec une légère sous-estimation par rapport à la valeur standard (C—N : 1,47 Å) [13]. Il existe un seul type de liaison C-O simple dans la molécule étudiée. Ces liaisons C2—O1 (1.3659 (18)), C16—O4 (1.3614 (18)), C13—O3 (1.3525 (19)), O2—C1 (1.2947 (19)), O5—C15 (1.2936 (19)), C27—O6 (1.3519 (19)) ce qui est légèrement moins long que la liaison carbone-oxygène simple (1,427 Å), tandis que, O1—C7(1.415 (2)), O4—C21(1.417 (2)) sont cohérentes avec cette valeur [14]. Cela découle de la mutation électronique du cycle benzénique. Toutes les valeurs des angles de valences de type N—C—C, C—C—C, C—N—C et O—C—C sont établies dans cette étude autour de 120°. Cela confirme l'existence de la délocalisation électronique et favorise davantage le transfert de charge au sein de la molécule, ce qui entraîne l'hybridation  $sp^2$  de ces atomes.

Le composé L2 possède deux molécules cristallographiquement indépendantes dans l'unité asymétrique avec un angle dièdre de  $59.28^\circ$  entre les cycles atomes C1-C6 et C15—C20 (tête-tête) et un angle dièdre de  $62.32^\circ$  entre les cycles atomes C1-C6 et C23—C28 (tête-queue) (**Figure III. 7**). Les deux cycles phényles plans reliés par la fraction imino C=N dans les deux molécules cristallographiquement indépendantes. Ils sont cependant inclinés à un angle de  $3,63^\circ$  et  $13,31^\circ$ , respectivement (**Figure III. 8**).

Tableau III.6 : Longueur des liaisons et angles du composé L2

Longueurs des liaisons (Å)		Angles (°)	
O5—C15	1.294 (19)	O5—C15—C20	122.61 (13)
C15—C20	1.428 (19)	O5—C15—C16	120.44 (13)
C15—C16	1.437 (2)	C20—C15—C16	116.94 (13)
C20—C21	1.410 (2)	C15—C20—C22	120.26 (14)
C20—C19	1.420 (2)	C15—C20—C19	120.53 (13)
C22—N2	1.316 (2)	C22—C20—C19	119.21 (13)
N2—C23	1.411 (19)	C20—C22—N2	121.83 (13)
C23—C28	1.390 (19)	C22—N2—C23	126.80 (13)
C23—C24	1.396 (2)	N2—C23—C28	122.41 (14)
C28—C27	1.397 (2)	N2—C23—C24	116.60 (13)
C27—O6	1.352 (19)	C28—C23—C24	120.99 (14)
C27—C26	1.394 (2)	C23—C28—C27	119.05 (14)
C26—C25	1.386 (2)	C28—C27—O6	122.41 (15)
C25—C24	1.388 (2)	C28—C27—C26	120.31 (14)
C19—C18	1.366 (2)	O6—C27—C26	117.28 (14)
C18—C17	1.410 (2)	C27—C26—C25	119.82 (15)
C17—C16	1.368 (2)	O2—C1—C6	122.51 (14)
C16—O4	1.361 (18)	O2—C1—C2	120.56 (13)
O4—C21	1.417 (2)	C6—C1—C2	116.93 (14)
O2—C1	1.295 (19)	C1—C6—C5	120.66 (14)
C6—C8	1.420 (2)	C8—N1—C9	126.94 (13)
C8—C5	1.419 (2)	N1—C9—C10	116.54 (13)
C8—N1	1.306 (2)	N1—C9—C14	122.28 (14)
N1—C9	1.416 (19)	C10—C11—C14	121.18 (14)
C9—C10	1.388 (2)	C9—C10—C11	119.31 (15)
C9—C14	1.396 (2)	C10—C11—C12	120.57 (15)
C10—C11	1.383 (2)	C11—C12—C13	119.81 (15)
C11—C12	1.388 (2)	C12—C13—C14	120.39 (14)
C12—C13	1.393 (2)	C12—C13—O3	116.91 (15)
C13—C14	1.394 (2)	C14—C13—O3	122.69 (15)
C13—O3	1.353 (19)	C9—C14—C13	118.68 (14)
C5—C4	1.365 (2)	C6—C5—C4	120.27 (14)
C4—C3	1.418 (2)	C5—C4—C3	120.23 (15)
C3—C2	1.367 (2)	C4—C3—C2	120.64 (15)
C2—O1	1.366 (18)	C1—C2—C3	121.26 (14)

O1—C7	1.415 (2)	C1—C2—O1	112.85 (13)
-------	-----------	----------	-------------

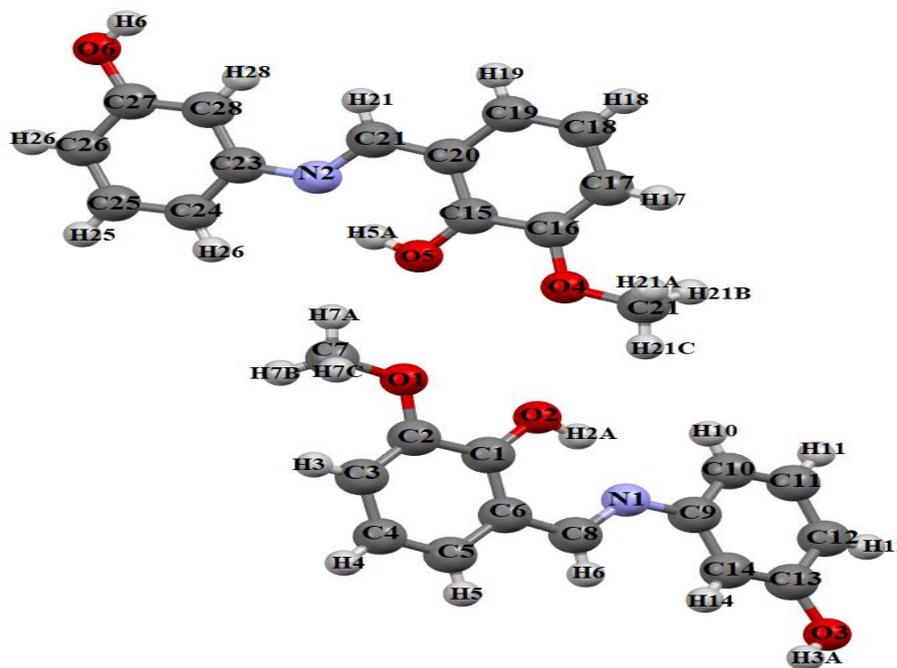


Figure III.6: Représentation de la molécule du composé L2

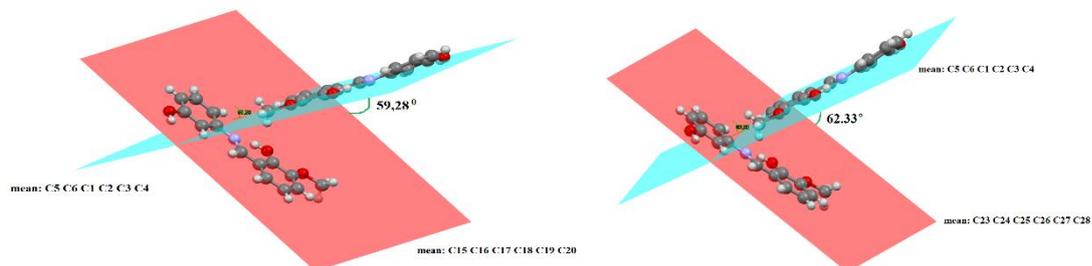


Figure III.7 Angles des plans passant par les différentes molécules cristallographiquement indépendantes

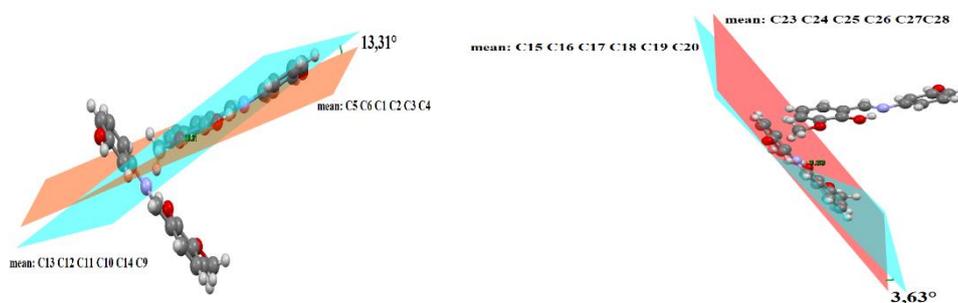
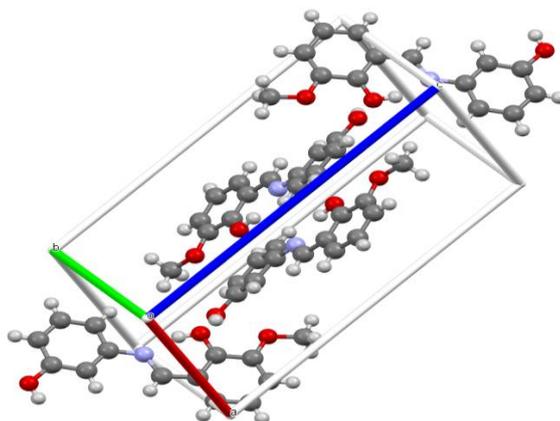


Figure III. 8. Angles des plans passant par les différents cycles aromatiques de L2

### III.2.2.2. Maille élémentaire

La maille élémentaire du composé L2 contient quatre unités asymétriques. Les paramètres de maille sont :  $a = 8.2301 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9320 (6)$ ,  $c = 16.2510 (11)$ ,  $\alpha = 82.554 (3)$ ,  $\beta = 89.504 (3)$ ,  $\gamma = 76.913 (3)^\circ$ , de volume  $V = 1153.53 (8) \text{ \AA}^3$  et  $Z = 4$  (nombre de motifs par maille) (**Figure III.9**).



**Figure III.9** : Représentation de la maille élémentaire de la structure du composé L2.

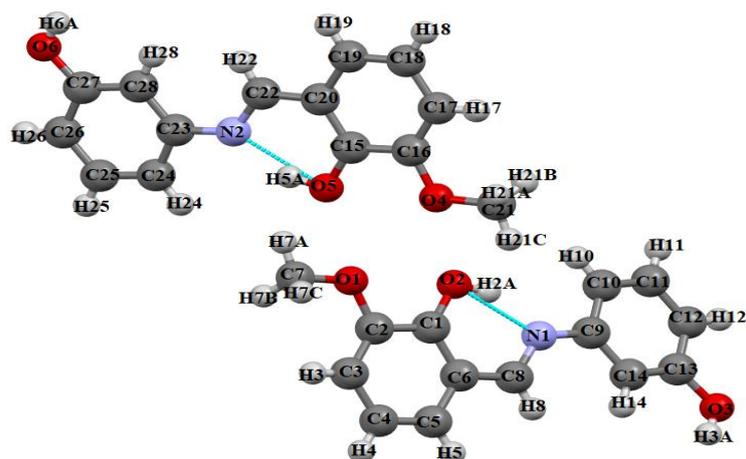
### III.2.2.3. Les liaisons hydrogène

Les interactions intermoléculaires du composé L2 étudié ont été examinées en détail, ce qui a révélé la présence de liaisons hydrogène de type O-H...O (**Figure III.10**). La cohésion des molécules dans le cristal du composé L2 est assurée par ces interactions, où des interactions intramoléculaires de type O—H...N ont également été observées. L'ensemble des liaisons hydrogène sont reportés dans le tableau **III.7**.

**Tableau III. 7** : Distances et angles des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires observées dans L2.

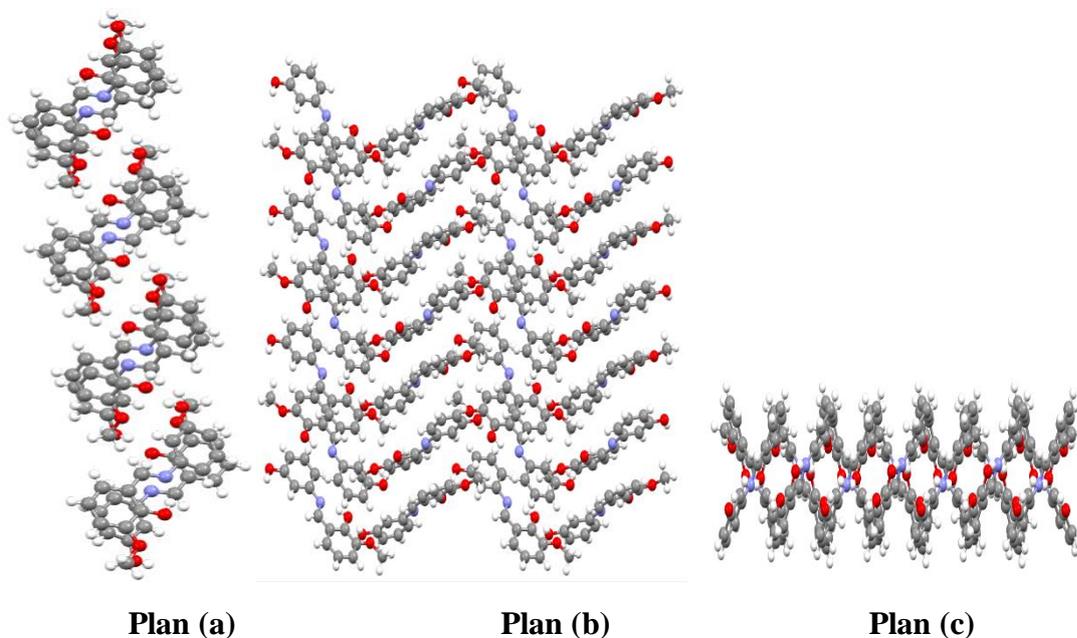
$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O6—H6A...O2 <sup>i</sup>	0.84	1.84	2.643 (2)	161 (3)
O5—H5A...C21	0.89	2.27	2.839 (2)	121 (2)
O5—H5A...N2	0.89	1.73	2.569 (2)	156 (3)
O2—H6A...N1	0.90	1.73	2.549 (2)	150 (2)
O3—H3A...O5 <sup>ii</sup>	0.83	1.85	2.653 (2)	161 (3)
O3—H3A...O4 <sup>ii</sup>	0.83	2.56	3.126 (2)	126 (2)
C28—H28...O1 <sup>i</sup>	0.95	2.50	3.160 (2)	127 (1)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



**Figure III.10:** Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique du composé L2

Le réseau cristallin du composé L2 est représenté sur la figure **III.11** selon les trois principaux plans (a), (b) et (c). Selon le plan (a), il s'agit d'une projection en perspective du réseau du composé L2 : les atomes sont disposés de manière à créer des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques, ce qui crée un réseau cristallin de ce ligand par empilement de lignes parallèles. Les liens hydrogènes garantissent la stabilité du réseau cristallin. Les molécules voisines prennent, dans le cas du plan (b), une forme alternée en zigzag figure **III.11 (b)**. Dans le plan (c), les molécules du réseau cristallin sont alternées en forme parallèle en formant des tunnels à l'intérieur du réseau (**Figure III. 11 (c)**).

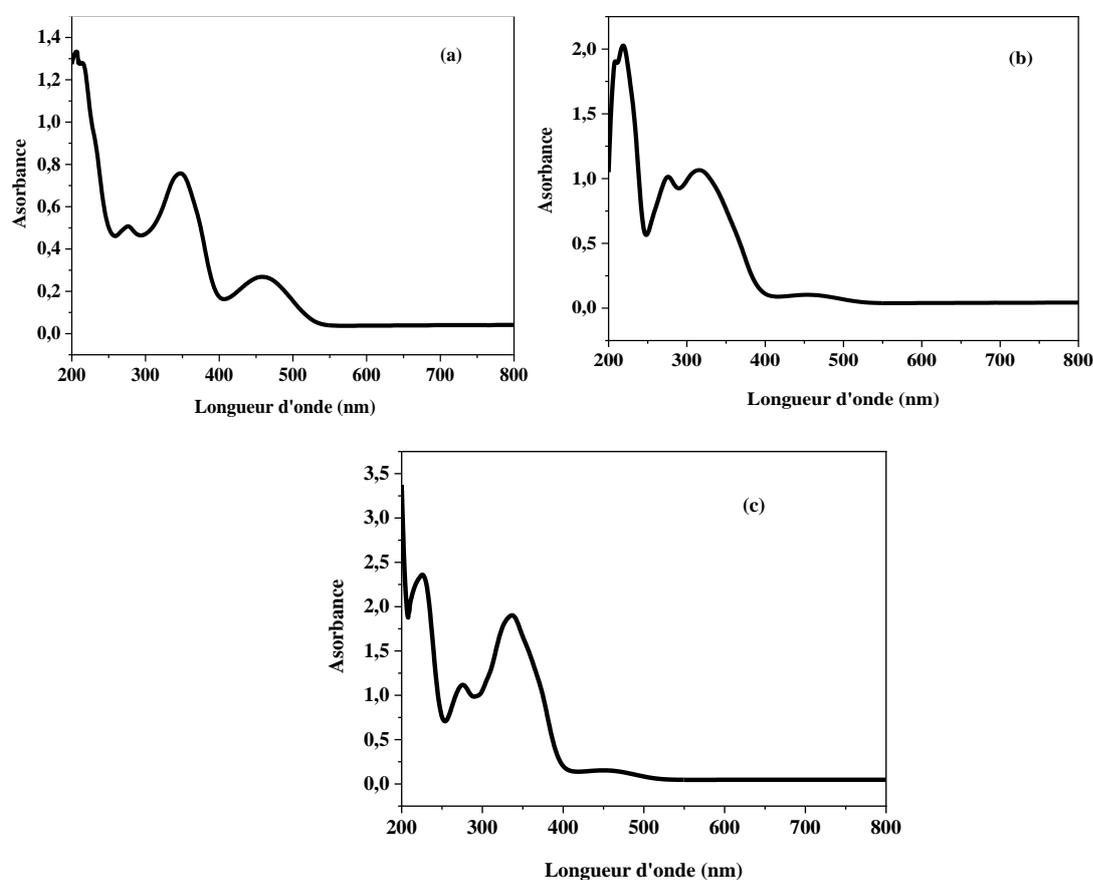


**Figure III. 11:** Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du composé L2: a) Plan a (100), b) Plan b (010), c) Plan c (001).

### III.3. Caractérisation physico-chimiques des trois bases de Schiff L1, L2 et L3

#### III.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible (UV-Vis)

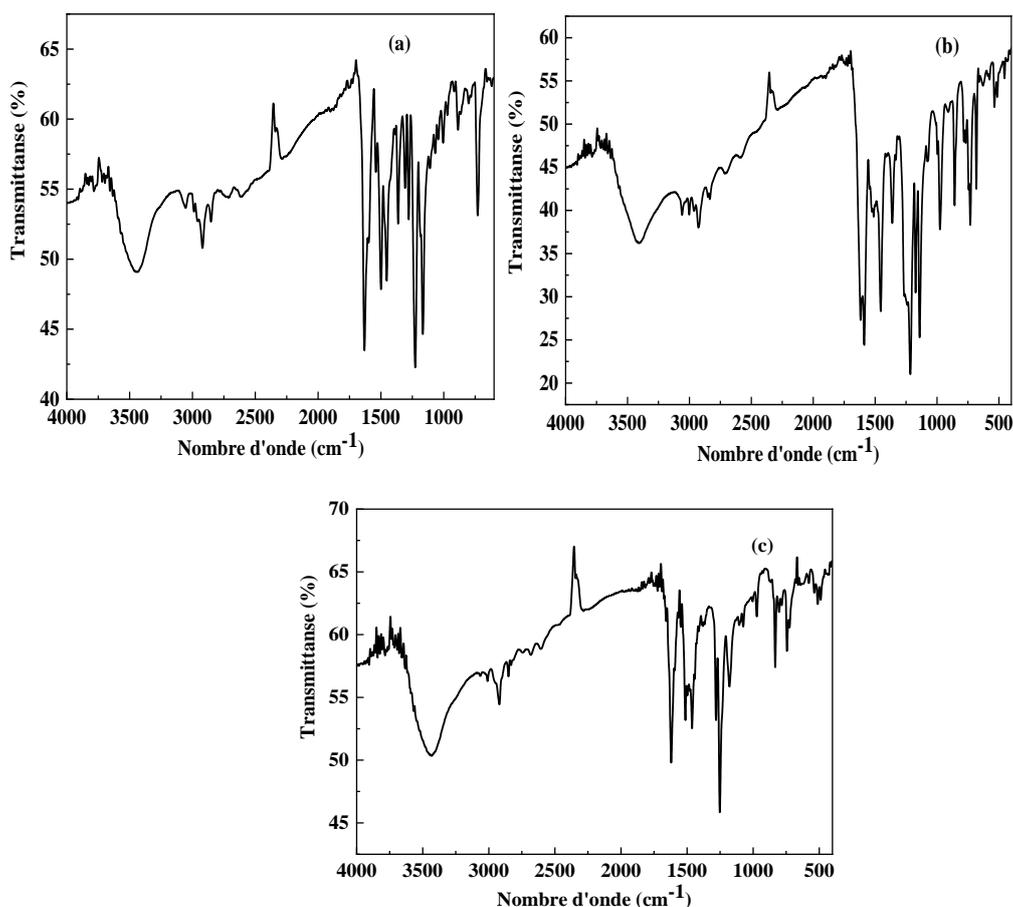
Les spectres UV-Vis des composés L1, L2 et L3 synthétisés ont été enregistrés dans le méthanol entre 200 et 800 nm, à température ambiante et à une concentration de  $10^{-5}$  mol/l (**Figure III.12**). Les spectres électroniques présentent des bandes d'absorption dans la région de 200 à 280 nm qui sont attribuées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles benzéniques [15-18]. Cependant, la bande d'absorption observée dans la région de 280 à 350 nm est attribuée à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine [18, 19]. Dans la région visible, entre 400 et 550 nm, la bande d'absorption observée correspond à la charge intramoléculaire  $n-\pi^*$  de l'interaction de transfert [18, 19].



**Figure III. 12 :** Spectres UV-Vis de L1 (a), L2 (b) et L3 (c)

#### III.3.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres infrarouges obtenus ont permis la détermination des principales bandes caractéristiques des trois composés bases de Schiff synthétisés (**Figure III.13**). Les principales bandes significatives des trois bases de Schiff synthétisées (L1, L2 et L3) sont données dans le tableau **III. 8**.



**Figure III. 13:** Spectres IR des bases de Schiff L1 (a), L2 (b) et L3 (c)

Les spectres IR ont révélé la structure des bases de Schiff sans toute trace de composé carbonyle ou amine n'ayant pas réagi. La préparation des bases de Schiff est confirmée par l'existence d'une intense bande qui correspond à la vibration d'élongation du groupe imine  $C=N$  à  $1618\text{ cm}^{-1}$  (**L1**),  $1627\text{ cm}^{-1}$  (**L2**) et  $1631\text{ cm}^{-1}$  (**L3**) [20]. Des bandes d'absorption observées à  $1176\text{ cm}^{-1}$  (**L1**),  $1226\text{ cm}^{-1}$  (**L2**) et  $1240\text{ cm}^{-1}$  (**L3**) correspondent à la vibration d'étirement  $\nu\text{ C-O}$  [21, 22]. Les spectres IR présentent aussi des vibrations  $\nu\text{ (O-CH}_3\text{)}$  à  $2923\text{ cm}^{-1}$  (**L1**),  $2928\text{ cm}^{-1}$  (**L2**) et  $2929\text{ cm}^{-1}$  (**L3**) [23]. De plus, des modes d'étirement des bandes de groupes phénoliques (O-H) sont apparus à  $3411\text{ cm}^{-1}$  (**L1**),  $3435\text{ cm}^{-1}$  (**L2**) et  $3445\text{ cm}^{-1}$  (**L3**) [21, 24, 25]. Les bandes d'absorption à  $1223\text{ cm}^{-1}$  (**L1**),  $1235\text{ cm}^{-1}$  (**L2**) et  $1239\text{ cm}^{-1}$  (**L3**) sont affectées à la déformation du groupe phénolique  $\delta\text{ (OH)}$  [26].

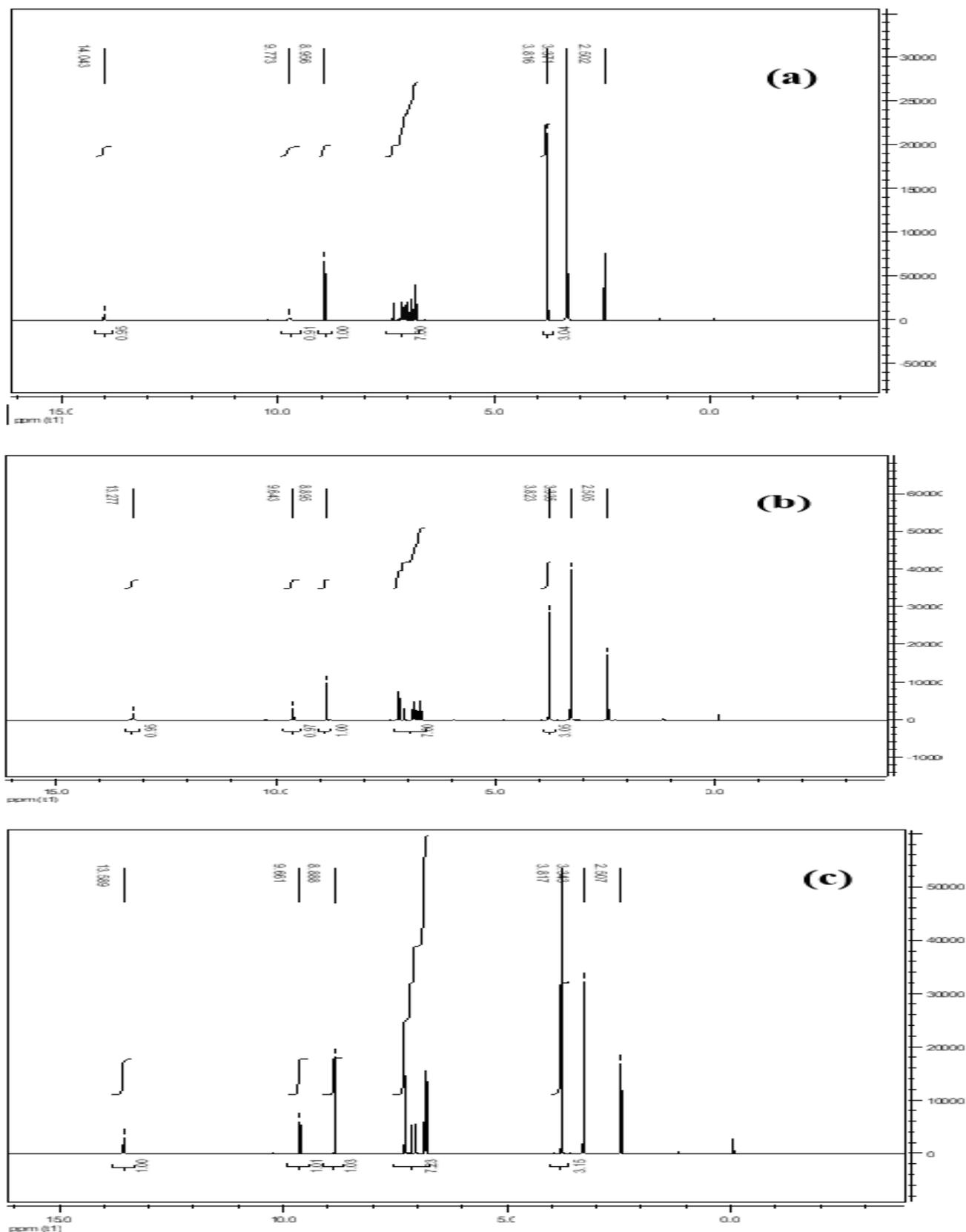
**Tableau III.8 :** Principales valeurs expérimentales des bandes d'absorption de l'IR des trois composés L1, L2 et L3.

Composés / Fréquences	L1	L2	L3
$\nu(\text{O-H})$	3445	3411	3435
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3056	3057	3013
$\nu(\text{C-H})_{\text{as,s}}$	2990,2850	2998,2824	2924,2817
$\nu(-\text{CH}=\text{N}-)$	1627	1631	1618
$\delta(\text{O-H})$	1543	1593	1549
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	1504	1454	1517
$\delta(\text{C-H})$	1368-1290	1368-1290	1461-1284
$\nu(\text{C-O})_{\text{as,s}}$	1226-1167	1176-1138	1240-1176

### III.3.3. Analyse par RMN

#### \* RMN $^1\text{H}$ des composés L1, L2 et L3

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des bases de Schiff L1, L2 et L3 sont présentés sur la figure III.14. Les singulets observés à 3,816 (L1), 3,823 (L2) et 3,817 (L3) ppm sont attribués aux protons des groupes méthoxy [16, 25, 27] et ceux des protons azométhine ( $-\text{HC} = \text{N}$ ) sont observés à 8,956 (L1), 8,895 (L2) et 8,88 (L3) ppm, respectivement [16, 28]. Les protons aromatiques sous forme de multiplets sont observés dans la région de 6,671 à 7,438 ppm [24, 29]. De plus, les protons phénoliques OH sont observés sous forme de singulet à 8,888 (L1), 9,643 (L2) et 9,773 (L3) ppm, tandis que les singulets à 13,277, 13,589 et 14,043 ppm sont attribués au proton hydroxyle de aminophénol moitié [21, 25].



Figures III. 14 : Spectres RMN <sup>1</sup>H de L1 (a), L2 (b) et L3 (c)

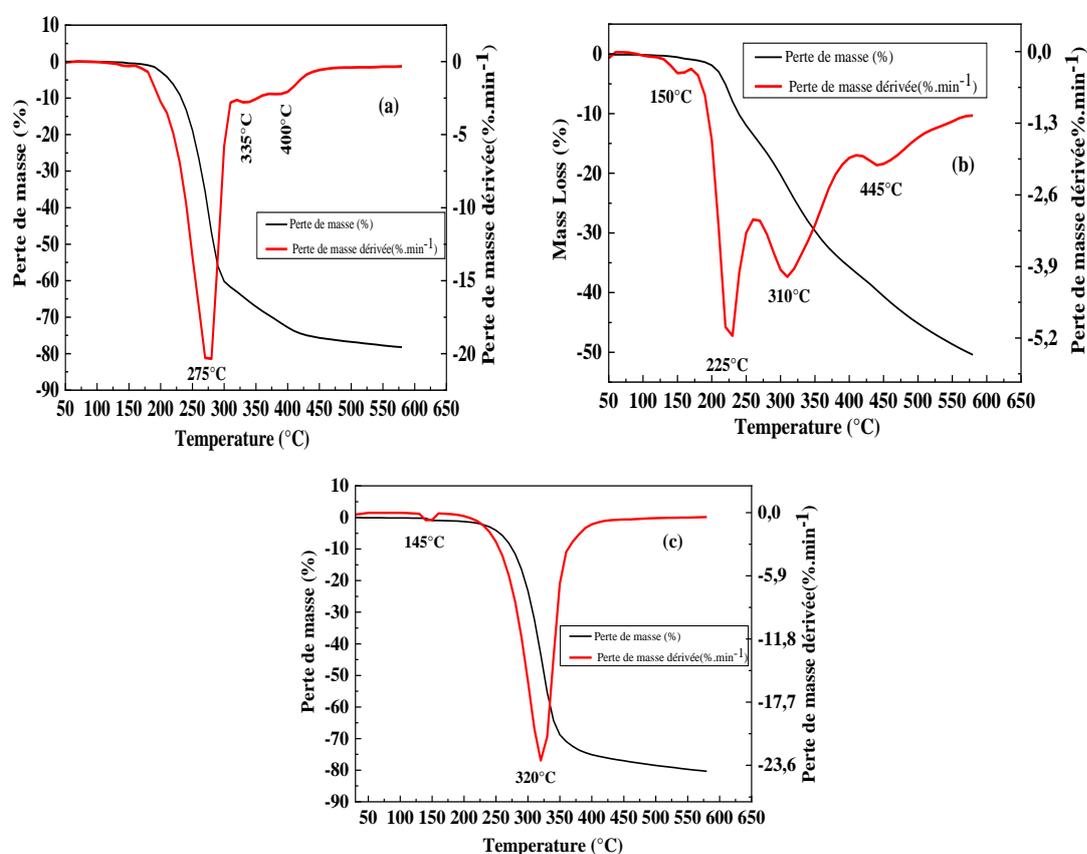
- **RMN  $^{13}\text{C}$  des composés L1, L2 et L3**

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des bases de Schiff L1, L2, L3 sont représentés respectivement sur la figure **III.15**. Les signaux des carbones caractéristiques comme les carbones méthoxy sont observés à 56,336 (L1), 56,376 (L2) et 56,349 (L3) ppm [**21, 30**]. Les atomes de carbone du cycle aromatique sont observés dans la plage de 109 à 159 [**30**]. Les signaux des carbones de l'azométhine sont apparus à 162,005 (L1), 163,741 (L2) et 163,741 (L3) ppm [**19, 21**]. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirment la formation des bases de Schiff L1, L2 et L3.



## III.4. Étude du comportement thermique

La température de décomposition est un paramètre très important à étudier afin de comprendre la stabilité thermique des produits. Les courbes ATG/DTG des bases de Schiff L1, L2 et L3 sont illustrées sur la figure III.16. Ces courbes révèlent que la décomposition des bases de Schiff commence à environ 285°C. Les bases de Schiff synthétisées sont thermiquement stables à 190°C (L1), 200°C (L2) et 230°C (L3). Il n'y a pas de décomposition ou de transformation chimique en dessous de ces températures respectivement. Certaines études ont montré que la stabilité thermique des bases de Schiff préparées peut être due à la présence de liaisons H inter- ou intra-moléculaires dans les bases de Schiff [31-33].



Figures III.16 : Courbes TGA (noire) et courbe DTG (rouge) de L1 (a), L2 (b) et L3 (c)

**Références bibliographiques**

- [1] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin. CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 36(6) (2003) 1486-1487.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889803021800>
- [2] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2(12) (1987) 1-19.  
<https://doi.org/10.1039/P298700000S1>
- [3] A.D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek, A.N. Chermahini. Synthesis, Crystal Structure and Conformational Studies of Schiff-Base Compound 2-{{[4-(Phenyldiazenyl)Phenyl]Iminomethyl}-5-Bromophenol}. *J. Chem. Crystallogr.* 42(2) (2011) 136-140.  
<https://doi:10.1007/s10870-011-0214-4>
- [4] F. Masood, W. Khan, I. Khan, U. Khan, A. Majid, S.U. Khan, O. Sahin, A. Alqathama, M. Riaz. Exploring the Antibacterial and Antibiofilm Efficacy of *Psammogeton biternatum* Edgew and Identification of a Novel Quinoline Alkaloid using X-ray Crystallography. *ACS Omega.* 9(43) (2024) 43557-43569.  
<https://doi: 10.1021/acsomega.4c05459>
- [5] B. Barton, C.W. McClelland, M.R. Caira, M.A. Adam, E.C. Hosten. Host-Guest Complexations of a Diastereoisomeric Mixture of cis-and trans-1, 4-Bis (diphenylhydroxymethyl) cyclohexane in Pyridine and Methylpyridine Solutions: Significant Inclusion Selectivities and an Uncommon Host Conformation. *J. Cryst. Growth.* 24(20) (2024) 8528-8543.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c01041 C>
- [6] M. Odabaşođlu, Ç. Albayrak, O. Büyükgüngör. 1-[N-(p-Hydroxyphenyl) aminomethylidene] naphthalen-2 (1H)-one propan-1-ol hemisolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct.* 60(1) (2004) 142-144.  
<https:// doi: 10.1107/S1600536803029222>
- [7] A.M. Asiri, K.O. Badahdah. Synthesis of some new anils: part 1. Reaction of 2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde with 2-aminopyridine and 2-aminopyrazine. *Mol.* 12(8) (2007) 1796-804.  
<https://doi: 10.3390/12081796>

- [8] A.N. Malik, A. Ali, M. Ashfaq, M.N. Tahir, M.M Alam, M.S. Mostafa, A. Kuznetsov.. A synthetic approach towards drug modification: 2-hydroxy-1-naphthaldehyde based imine-zwitterion preparation, single-crystal study, Hirshfeld surface analysis, and computational investigation. *RSC advances*. 14(10) (2024) 6476-6493.  
<https://doi.org/10.1039/d3ra08727a>
- [9] A. Bondi. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* 68(3) (1964) 441-451.  
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
- [10] M. Yıldız, H. Ünver, B. Dülger, D. Erdener, N. Ocak, T.N. Durlu. Spectroscopic study, antimicrobial activity and crystal structures of N-(2-hydroxy-5-nitrobenzalidene) 4-aminomorpholine and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) 4-aminomorpholine. *J. Mol. Struct.* 738(1-3) (2005) 253-260.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.029>
- [11] G.M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 64(1) (2008) 112-122.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
- [12] L. Tei, A. Bencini, A.J. Blake, V. Lippolis, A. Perra, B. Valtancoli, C. Wilson, M. Schröder. Co-ordination chemistry of amino pendant arm derivatives of 1, 4, 7-triazacyclononane. *Dalton Trans.* (13) (2004) 1934-1944.  
<https://doi.org/10.1039/B404312J>
- [13] J. Wang, G.B. Hwang, C.E. Knapp, D.W.N. Wilson. Reversible CO<sub>2</sub> insertion into the silicon–nitrogen  $\sigma$ -bond of an N-heterocyclic iminosilane. *Chem. Comm.* 60(89) (2024) 13051-13054.  
<https://doi.org/10.1039/d4cc04798b>
- [14] H. Ünver, M. Yıldız, B. Dülger, Ö. Özgen, E. Kendi, T.N. Durlu. Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalene. *J. Mol. Struct.* 737(2-3) (2005) 159-164.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.030>
- [15] C.U. Dueke-Eze, T.M. Fasina, N. Idika. Synthesis, electronic spectra and inhibitory study of some Salicylaldehyde Schiff bases of 2-aminopyridine. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 5(2) (2011) 13-18.  
<https://www.researchgate.net/publication/284789748>
- [16] M.M. Abo-Aly, A.M. Salem, M.A. Sayed, A.A.A. Aziz. Spectroscopic and structural studies of the Schiff base 3-methoxy-N-salicylidene-o-amino phenol complexes with some

transition metal ions and their antibacterial, antifungal activities. *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 993-1000.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.122>

[17] F.K. Ommenya, E.A. Nyawade, D.M. Andala, J. Kinyua. Synthesis, characterization and antibacterial activity of Schiff base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-fluorophenyl) imino] methyl} phenol metal (II) complexes. *J. Chem.* 2020(1) (2020) 1-8.

<https://doi.org/10.1155/2020/1745236>

[18] O.S. Oladeji, M.I. Ikhile, C.M.D. Fotsing, M. Mamo, P.G. Ndungu, D.T. Ndinteh. Synthesis of 4-aminoantipyrine Schiff bases and their antimicrobial activities. *J. Chin. Pharm. Sci.* 27(11) (2018) 753-766.

<https://doi.org/10.5246/jcps.2018.11.076>

[19] A. Cinarli, D. Gürbüz, A. Tavman, A.S. Birteksöz. Spectral characterization and antimicrobial activity of some Schiff bases derived from 4-chloro-2-aminophenol and various salicylaldehyde derivatives. *Chin. J. Chem.* 30(2) (2012) 449-459.

<https://doi.org/10.1002/cjoc.201180473>.

[20] A.A.A. Aziz, A.N.M. Salem, M.A. Sayed, M.M. Aboaly. Synthesis, structural characterization, thermal studies, catalytic efficiency and antimicrobial activity of some M (II) complexes with ONO tridentate Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol (saphH<sub>2</sub>). *J. Mol. Struct.* 1010 (2012) 130-138.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.11.043>

[21] A.O. Sobola, G.M. Watkins. Antimicrobial activity and Cu (II) complexes of Schiff bases derived from ortho-aminophenol and salicylaldehyde derivatives. *J. Chem. Pharm. Res.* 5(10) (2013) 147-154.

[22] G.Y. Yeap, S.T. Ha, N. Ishizawa, K. Suda, P.L. Boey, W.A.K. Mahmood. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. *J. Mol. Struct.* 658(1-2) (2003) 87-99.

[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00453-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00453-8)

[23] G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer, İ. Demirtaş, A.Ş. Yağlıoğlu, V. McKee. Structural characterization of some Schiff base compounds: Investigation of their electrochemical, photoluminescence, thermal and anticancer activity properties. *J. Lumin.* 143 (2013) 623-634.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.002>

[24] Y.B. Zemedu, A. Kumar, A. Synthesis, characterization, corrosion inhibition and biological evaluation of Schiff bases. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 7(1) (2015) 279-286.

[25] M. Sarigul, S.E. Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakas, M. Kurtoglu. Multi-properties of a new azo-Schiff base and its binuclear copper (II) chelate: Preparation, spectral characterization, electrochemical, potentiometric and modeling studies. *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 520-529.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.016>

[26] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov. Synthesis and characterisation of tin (IV) and organotin (IV) derivatives 2-{[(2-hydroxyphenyl) imino] methyl} phenol. *Inorganica Chim. Acta.* 325(1-2) (2001) 103-114.

[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00654-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00654-5)

[27] A. Abdelmadjid, D. Haffar, F. Benghanem., S. Ghedjati, L. Toukal, V. Dorcet, R. Bourzami. Synthesis, crystal structure, electrochemical, theoretical studies and antioxidant activities of new Schiff base. *J. Mol. Struct.* 1227 (2021).1-33.

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

[28] E. Pahonțu, D.C. Ilieș, S. Shova, C. Paraschivescu, M. Badea, A. Gulea, T. Roșu. Synthesis, characterization, crystal structure and antimicrobial activity of copper (II) complexes with the Schiff base derived from 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde. *Mol.* 20(4) (2015) 5771-5792.

<https://doi.org/10.3390/molecules20045771>

[29] M. Shabbir, Z. Akhter, I. Ahmad, S. Ahmed, H. Ismail, B. Mirza, B. McKee, M. Bolte. Synthesis, characterization, biological and electrochemical evaluation of novel ether based ON donor bidentate Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 1116 (2016) 84-92.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.008>

[30] G.Y. Yeap, S.T. Ha, P.L. Lim, P.L. Boey, M.M. Ito, S. Sanehisa, Y. Youhei. Synthesis, physical and mesomorphic properties of Schiff's base esters containing ortho-, meta-and para-substituents in benzylidene-4'-alkanoyloxyanilines. *Liq. Cryst.* 33(2) (2006) 205-211.

<https://doi.org/10.1080/02678290500450584>

[31] H.S. Seleem, A.A. Emara, M. Shebl. The relationship between ligand structures and their CoII and NiII complexes: synthesis and characterization of novel dimeric CoII/CoIII complexes of bis (thiosemicarbazone). *J. Coord. Chem.* 58(12) (2005) 1003-1019.

<https://doi.org/10.1080/00958970500066606>

[32] H.S. Seleem, A.A. Emara, M. Shebl. Synthesis and characterization of a novel series of metallothiocarbohydrazone polymers and their adducts. *Heteroat. Chem.* 18(1) (2007) 100-107.

<https://doi.org/10.1002/hc.20239>

[33] C.X. Chen, G.Y. Li. Preparation and characterization of the dialdehyde hydroxypropyl methylcellulose/collagen (DHPMC/COL) solutions. Chem. Pap. 75 (2021) 3469-3481.

<https://doi.org/10.1007/s11696-021-01580-4>

# *Chapitre IV*

## *Etude de l'activité biologique des composés*

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats de l'étude expérimentale de l'activité antimicrobienne, antifongique et antioxydante des trois composés bases de Schiff à savoir le (E)-2-((2-hydroxyphenyl)imino)méthyl)-6-méthoxyphenol, (E)-2-((3-hydroxyphenyl)imino)-méthyl)-6-méthoxyphenol, (E)-2-(((4-hydroxyphenyl)imino)méthyl)-6-méthoxyphenol.

## IV. Activité biologique des composés Bases de Schiff L1, L2 et L3

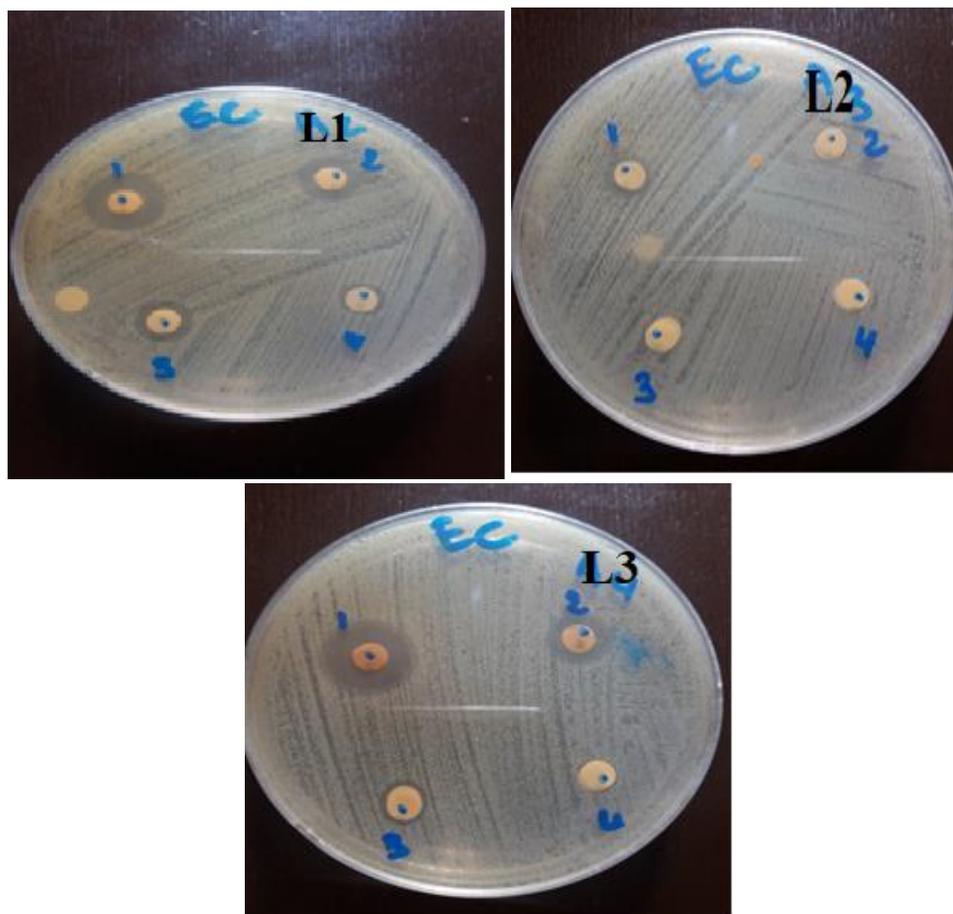
### IV.1. Activité antibactérienne

L'évaluation de l'activité antibactérienne des bases de Schiff L1, L2 et L3 a été faite sur quatre bactéries pathogènes telles que *Escherichia coli* (ATCC 25922 (G-)), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853 (G-)), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923 (G+)), *Bacillus Subtilis*, et *aeruginosa* (ATCC 27853 (G+)). Le but de cette étude est d'évaluer l'activité antimicrobienne par la méthode de diffusion en milieu gélosé en utilisant des disques stériles de papier buvard [1, 2]. Cette étude a été réalisée dans le DMSO qui représente un solvant stérile, ne favorisant pas la croissance des bactéries [3]. L'échelle d'estimation de l'activité antimicrobienne est donnée par L. Barros et coll. [4]. Ils ont classé les diamètres des zones d'inhibition (D) de la croissance microbienne en 5 classes:

- Très fortement inhibitrice :  $D \geq 15$  mm
- Fortement inhibitrice :  $12 \text{ mm} \leq D < 15$  mm
- Modérément inhibitrice :  $10 \text{ mm} \leq D \leq 11.9$  mm
- Légèrement inhibitrice :  $7 \text{ mm} \leq D \leq 9.9$  mm
- Non inhibitrice :  $D < 7$  mm.

Après l'incubation de 24 h à 37 °C, on a constaté l'apparition des diamètres du halo d'inhibition entourant les disques pour certaines souches. Les tests antibactériens ont été effectués pour des dilutions de 20, 10, 5 et 2.5 µl/disque à partir de la solution mère de concentration de 10 mg/ml.

Les activités des trois composés bases de Schiff L1, L2 et L3 contre les micro-organismes *Escherichia coli* (G-) sont représentées dans le tableau IV.1 et sur la figure IV.1.



**Figure IV.1 :** Effet de L1, L2 et L3 sur *Escherichia coli* (G-)

**Tableau IV.1:** Diamètres d'inhibition des souches bactériennes *Escherichia coli* (G-) vis-à-vis de L1, L2 et L3 à différentes concentration.

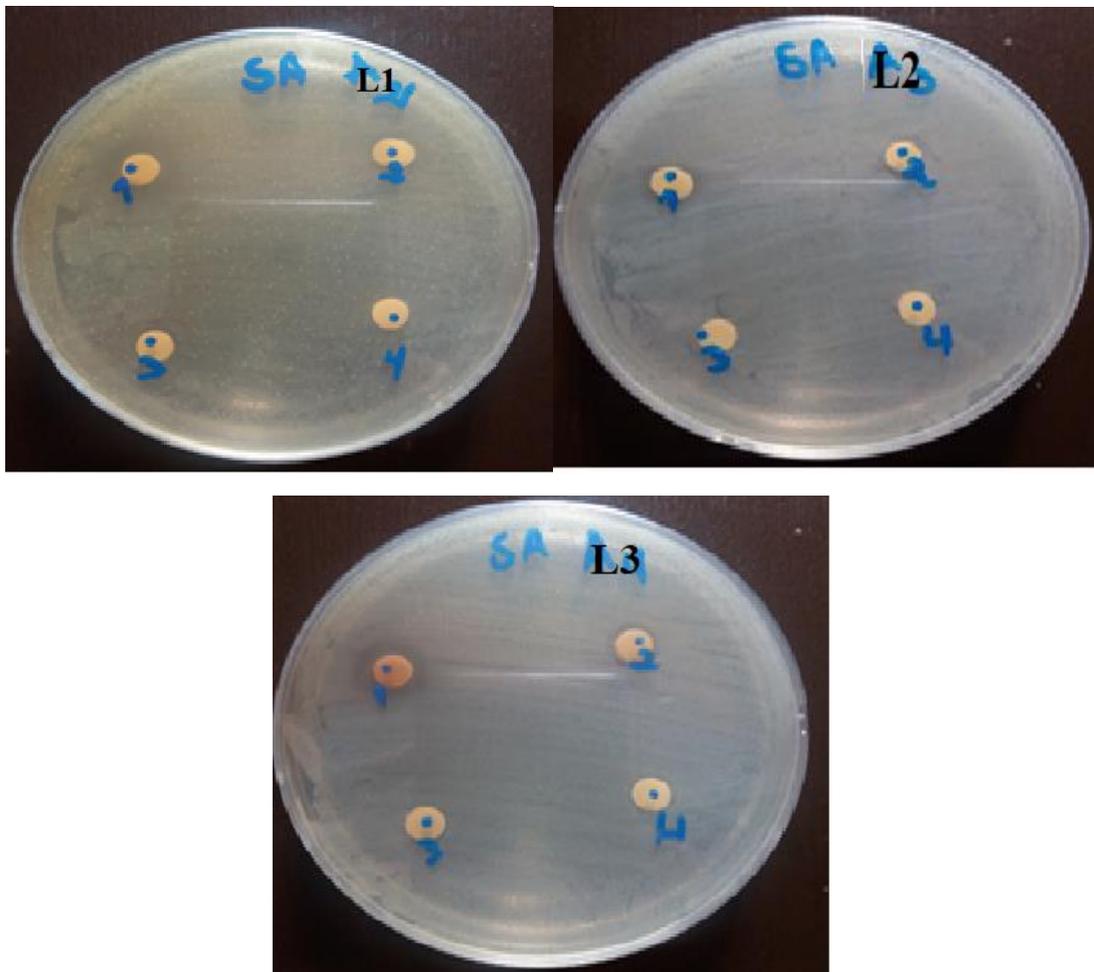
Concentration (µl/disque)	L1	L2	L3
20	16	9	18
10	14	-	15
5	12	-	11
2.5	10	-	-

Selon ce tableau, on constate que :

- Tous les composés ont réagi positivement sur la souche bactérienne testée à la concentration de 20 µl/disque.

- Le L3 ne présente aucune zone d'inhibition autour des disques aux concentrations de 10, 5 et 2.5  $\mu\text{l}/\text{disque}$ . Ce dernier est inactif sur *Escherichia coli* (G-) à ces concentrations.
- Le L3 a une activité légèrement inhibitrice à 20  $\mu\text{l}/\text{disque}$
- Le L2 et L4 ont une très forte activité inhibitrice à 20  $\mu\text{l}/\text{disque}$
- Les diamètres d'inhibition varient de 10 mm à 18 mm. Le plus grand diamètre d'inhibition est obtenu par le composé L3 (18 mm) et le plus petit avec la dilution 2.5 de L2 (10 mm).

De la même manière, les composés L1, L2 et L3 ont été testés pour leur activité antibactérienne contre les bactéries *Staphylococcus aureus* (G-). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV. 2 et présentés sur la figure IV.2.



**Figure IV .2:** Effet de L1, L2 et L3 sur *Staphylococcus aureus* (G-)

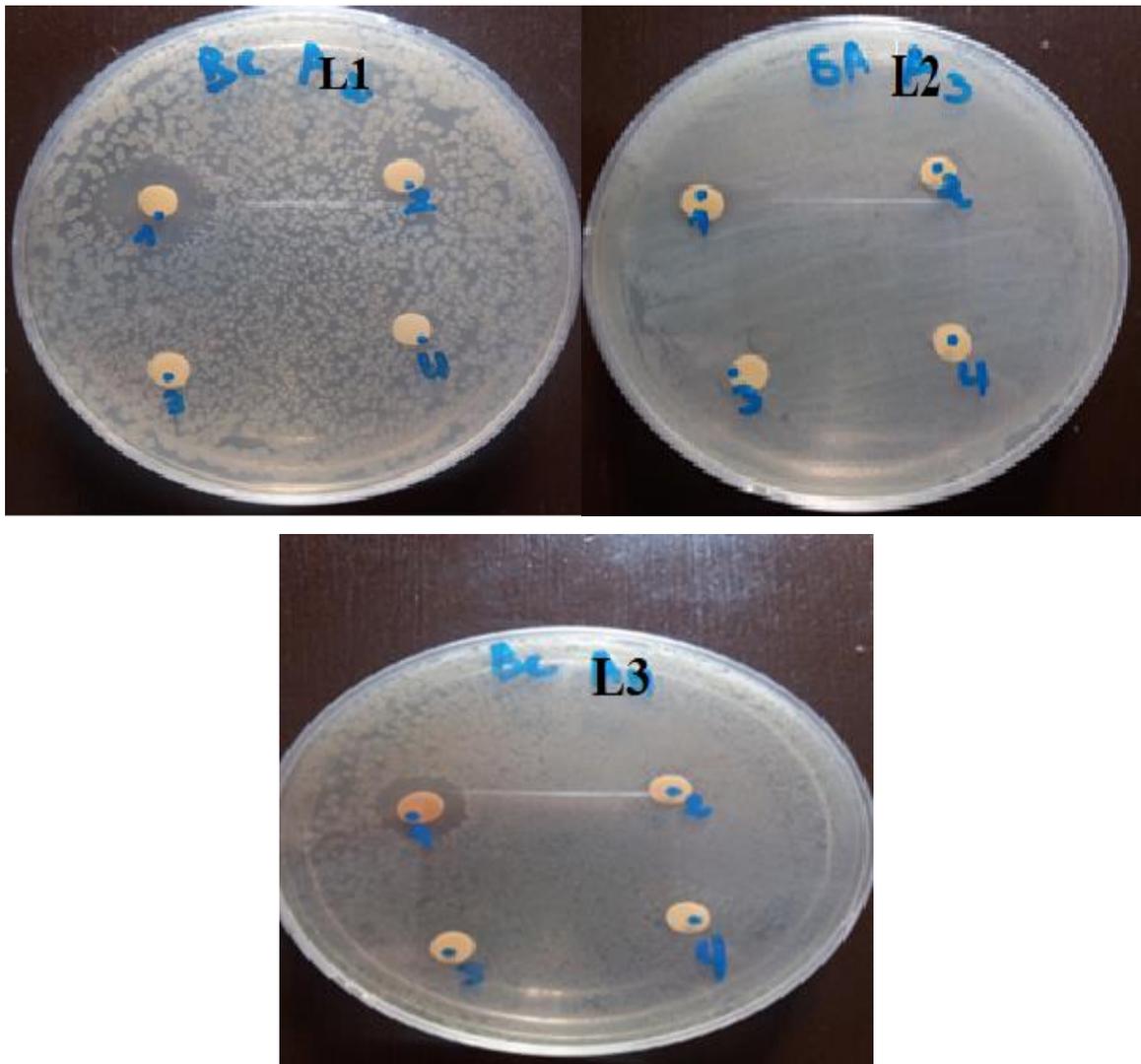
**Tableau IV.2:** Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de *Staphylococcus* (G-) vis-à-vis de L1, L2 et L3

Concentration ( $\mu\text{L}/\text{disque}$ )	L1	L2	L3
20	15	10	13
10	10	9	-
5	-	-	-
2.5	-	-	-

Les résultats obtenus montrent que :

- Les trois composés étudiés sont inactifs à 5 et 2,5  $\mu\text{L}/\text{disque}$
- L1 et L2 présentent des activités modérément et légèrement inhibitrices à la concentration de 10  $\mu\text{L}/\text{disque}$  respectivement
- L1 présente une très forte activité inhibitrice à la concentration de 20  $\mu\text{L}/\text{disque}$ .
- L2 et L3 donnent des activités fortes et modérément inhibitrices à 20  $\mu\text{L}/\text{disque}$ .

Le tableau **IV.3** et la figure **IV.3** montrent les résultats obtenus de l'activité antibactérienne des bases de Schiff L1, L2 et L3 contre les bactéries *Bacillus Subtilis* (G+).



**Figure IV.3:** Effet de L1, L2 et L3 sur *Bacillus Subtilis* (G+).

**Tableau IV.3:** Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de *Bacillus Subtilis* (G+) vis-à-vis de L1, L2 et L3

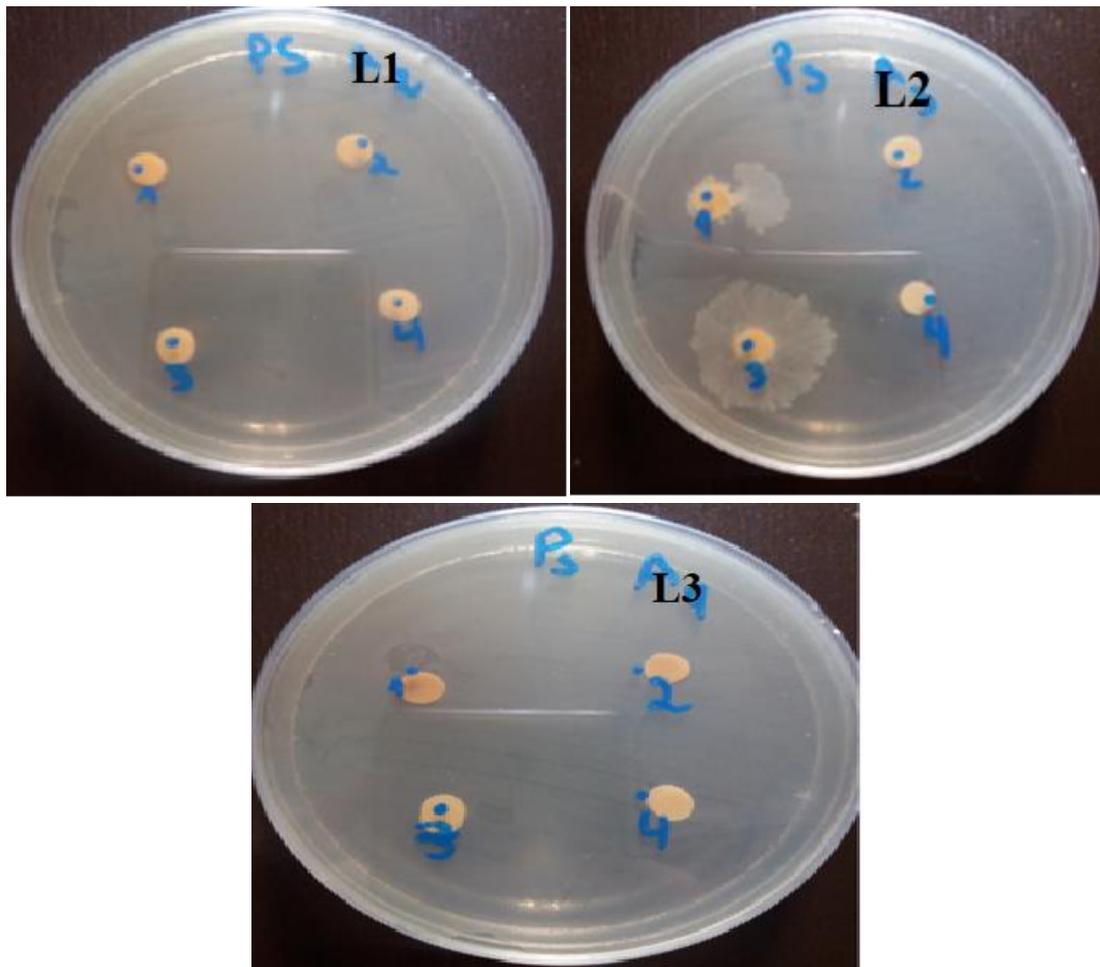
Concentration ( $\mu\text{l}/\text{disque}$ )	L1	L2	L3
20	16	11	15
10	13	-	10
5	-	-	-
2.5	-	-	-

Les composés L1, L2 et L3 n'ont aucune action inhibitrice sur les *Bacillus Subtilis* (G+) aux concentrations de 2.5 µl/disque et 5 µl/disque.

A la concentration 20 µl, les deux composés L1 et L3 inhibent très fortement les souches bactériennes *Bacillus Subtilis* (G+), tandis que le L2 inhibe modérément ces bactéries.

Le L1 et L3 inhibent fortement et modérément ces bactéries à la concentration 10 µl

Les résultats obtenus sur la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa*(G+) sont présentés sur la figure IV.4 et le tableau IV.4.



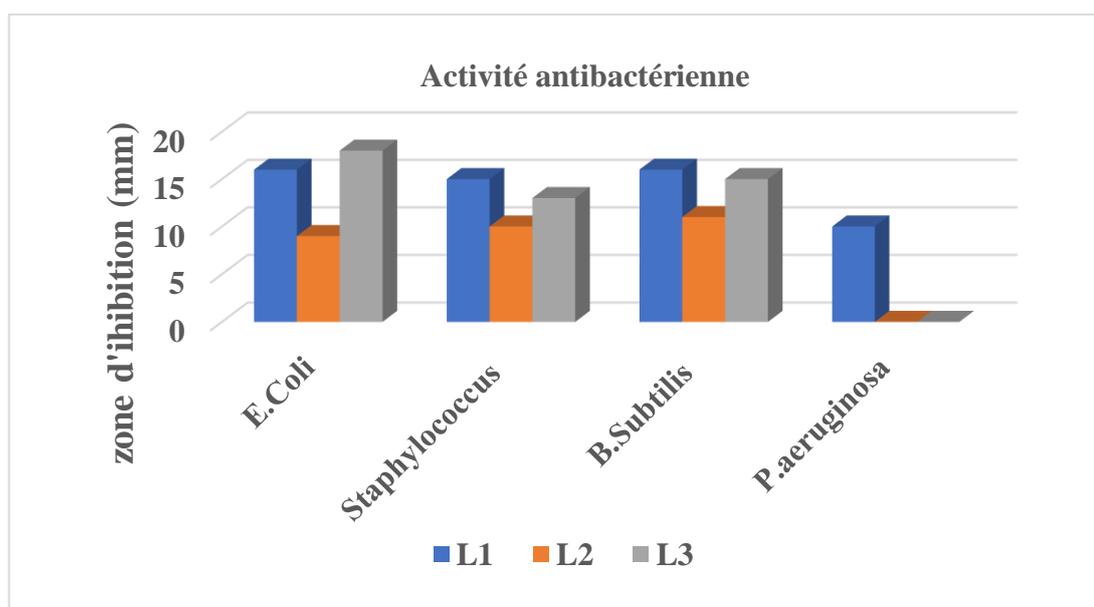
**Figure IV.4 :** Effet de L1, L2 et L3 sur *Pseudomonas aeruginosa* (G+).

**Tableau IV.4:** Diamètres d'inhibition des souches bactériennes de *Pseudomonas aeruginosa* (G+) vis-à-vis de L1, L2 et L3

Concentration (µl/disque)	L1		L2	L3
20	10		-	-
10	8		-	-
5	-		-	-
2.5	-		-	-

Les composés synthétisés bases de Schiff L2 et L3 n'ont aucune influence sur *Pseudomonas aeruginosa* (G+). Ceci nous a permis de classer *Pseudomonas aeruginosa* (G+) dans la catégorie des souches résistantes à ces composés. Le composé L1 présente une action modérément inhibitrice à 20 µl/disque.

On constate que les composés L1, L2 et L3 ont eu une bonne activité contre *Escherichia coli* (ATCC 25922 (G-)). L'activité diminue dans l'ordre L2 < L1 < L3, et dans l'ordre L2 < L3 < L1 contre *Staphylococcus*, et dans l'ordre L2 < L3 < L1 contre *Bacillus Subtilis*, une faible activité contre *Pseudomonas aeruginosa* pour L1, alors que L2 et L3 n'ont montré aucune activité antibactérienne contre *Pseudomonas aeruginosa* (**Figure IV.5**).



**Figure IV.5 :** Activité antibactérienne des bases de Schiff synthétisées contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif

Généralement de l'ensemble des résultats obtenus, nous concluons que les composés synthétisés ont un effet antibactérien vis-à-vis des quatre bactéries étudiées.

Le mode d'action des bases de Schiff peut invoquer des liaisons hydrogène via le groupe HC-NH-CH- avec les centres actifs de la paroi cellulaire et donc interférer avec le processus normal de la cellule. Il est connu que la présence de substituants polaires améliore l'activité antibactérienne [5].

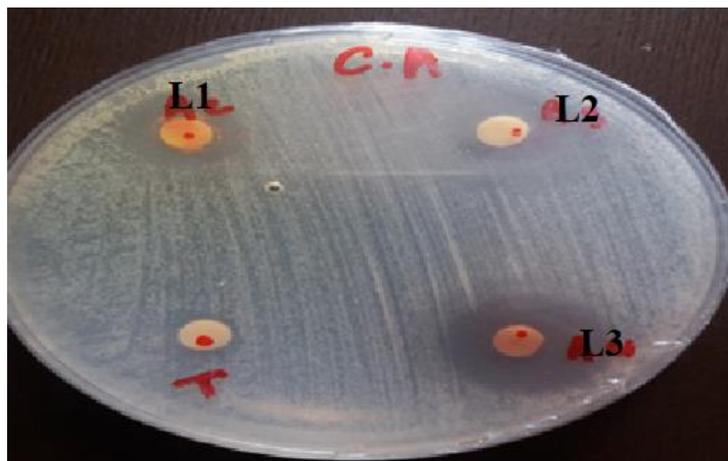
## IV.2. Activité antifongique

Les champignons constituent un élément essentiel de la collection normale de micro-organismes intestinaux, même si leur abondance collective ne représente que 0,1 à 1 % de tous les microbes fécaux. La composition et le rôle de la population fongique sont souvent étudiés en relation avec la colonisation microbienne au début de la vie et le développement du système immunitaire (muqueux). Le genre *Candida* est fréquemment décrit comme l'un des genres les plus abondants, et des compositions fongiques altérées (y compris une abondance élevée de *Candida* spp.) ont été associées à des maladies intestinales telles que la maladie inflammatoire de l'intestin et le syndrome du côlon irritable [6].

La candidose invasive est une infection fongique grave causée par *Candida*. La levure pénètre dans votre circulation sanguine et se propage à d'autres zones, comme vos yeux, votre cœur, votre cerveau et vos reins. Il s'agit d'une infection courante associée aux soins de santé qui peut entraîner des complications potentiellement mortelles. Certaines personnes courent un risque plus élevé d'infection, comme celles qui sont en soins intensifs [7].

Comme dans d'autres domaines de l'infectiologie, l'utilisation massive des antifongiques a conduit à l'apparition de résistances chez ces levures. Lorsque le système immunitaire est affaibli, les espèces fongiques commensales peuvent se transformer en agents pathogènes invasifs, se déplaçant systématiquement pour développer des infections fongiques invasives, qui affectent plusieurs organes et systèmes organiques. En outre, la présence de malades fortement immunodéprimés dus à des maladies telles que la mucoviscidose ou le SIDA a favorisé une augmentation de la fréquence de ces infections [8].

C'est dans ce contexte qu'on a réalisé l'étude antifongique. Nous avons choisi la concentration 20 µl pour réaliser cette étude car c'est la concentration qui a donné une bonne activité bactérienne. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure (IV.6)** et le tableau **(IV.5)**.



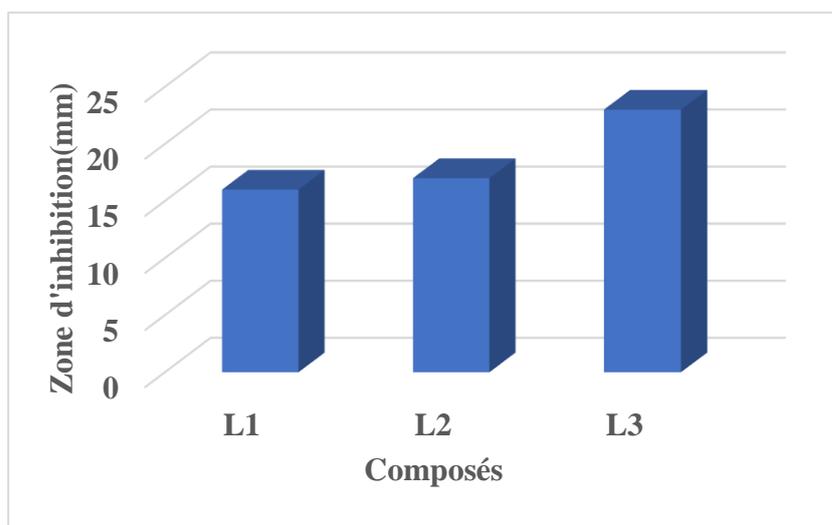
**Figure IV.6 :** Effet de L1, L2 et L3 sur la levure *Candida Albicans*

**Tableau IV.5:** Diamètres d'inhibition de la levure *Candida Albicans* vis-à-vis de L1, L2 et L3

Composés	Diamètre (mm)
L1	16
L2	17
L3	23

On constate que les composés synthétisés bases de Schiff L1, L2 et L3 donnent une bonne activité antifongique. Donc, on peut classer la levure *Candida Albicans* dans la catégorie des souches sensibles à ces composés. Les bases de Schiff portant dans leurs structures en position ortho, méta ou para un groupe hydroxyle ont montré une forte activité inhibitrice des champignons *Candida albicans* comme souches fongiques [9]. Ces dernières peuvent être influencées par la formation d'une liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels et l'élément cible de la structure cellulaire. Ceci conduit à l'endommagement de la membrane cellulaire externe et, par conséquent, inhibe la croissance des bactéries [10].

La base de Schiff L3 a démontré une activité antifongique la plus élevée, soit 23 mm par rapport aux bases de Schiff L1 et L2 de 16 et 17 mm, respectivement. L'activité antifongique des produits synthétisés peut être résumée comme suit :  $L1 < L2 < L3$  (**Figure IV.6**).



**Figure IV.7 :** Activité antifongique des bases de Schiff synthétisées L1, L2 et L3.

### IV.3. Activité antioxydante

L'examen des données bibliographiques révèle plusieurs méthodes spectroscopiques pour la détermination de l'activité antioxydante. La plupart des techniques d'évaluation de la capacité antioxydante appartiennent à l'un des deux types. Le premier s'appelle SET (Single Electron Transfer), qui mesure la capacité d'un antioxydant à transférer un électron sans atome d'hydrogène afin de diminuer les radicaux libres. La deuxième technique est HAT (Hydrogen Atom Transfer), qui est basée sur le transfert d'un atome d'hydrogène [12].

Elles sont basées sur l'utilisation de systèmes générant des radicaux libres. Ce sont principalement des méthodes dites "d'inhibition" ou "piégeage" dans lesquelles une espèce chimique capable de générer des radicaux libres est utilisée avec une substance capable de détecter ces espèces. Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation et la variété des radicaux libres, il n'existe pas de méthode unique qui permettrait de refléter le profil antioxydant d'un échantillon [13].

Pour évaluer l'activité antioxydante des trois bases de Schiff L1, L2 et L3, nous avons choisi les deux méthodes, la méthode de blanchissement du  $\beta$ -carotène et la méthode d'activité de piégeage des radicaux DPPH.

#### IV.3.1. Méthode de blanchissement du $\beta$ -carotène

Cette méthode est basée sur l'inhibition des radicaux libres dérivés d'hydroperoxydes provenant de l'oxydation de l'acide linoléique qui, par la suite, attaquent le  $\beta$ -carotène hautement insaturé (11 paires de doubles liaisons), provoquant une diminution de l'absorbance à 470 nm. En présence d'un composé antioxydant dans le milieu, ce dernier diminue l'oxydation de  $\beta$ -carotène en neutralisant les hydroperoxydes et d'autres espèces radicalaires formées à l'intérieur de ce système [14].

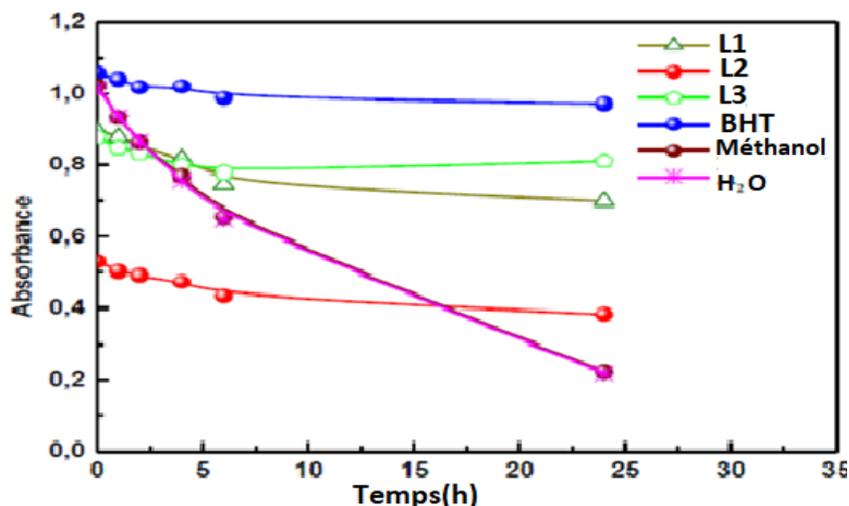
La présence d'un antioxydant pourrait inhiber l'oxydation du  $\beta$ -carotène; cette inhibition est due probablement, soit à l'inhibition de l'auto-oxydation de l'acide linoléique ou au piégeage des radicaux peroxydes formés durant leur oxydation [15].

La cinétique du blanchissement du  $\beta$ -carotène en présence et absence des bases de Schiff et des standards BHT, méthanol et H<sub>2</sub>O est suivie par un spectrophotomètre UV-Vis. Les absorbances obtenues pour chaque test sont portées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Variation de l'absorption des produits étudiés en fonction du temps, mesurée à  $\lambda = 470$  nm

Temps (h)	L1	L2	L3	BHT	Méthanol	H <sub>2</sub> O
0	0,897	0,53	0,879	1,057	1,024	1,014
1	0,8793	0,504	0,8496	1,04	0,934	0,938
2	0,854	0,492	0,834	1,018	0,864	0,865
4	0,819	0,4746	0,8	1,021	0,769	0,755
6	0,746	0,4336	0,78	0,988	0,655	0,649
24	0,699	0,3826	0,811	0,9713	0,222	0,217

Les antioxydants sont utilisés pour minimiser le processus d'oxydation du  $\beta$ -carotène. Pendant la période d'incubation, l'absorbance du  $\beta$ -carotène est stable dans le cas du BHT, tandis que dans le cas des contrôles négatives méthanol et l'eau ; le  $\beta$ -carotène s'oxyde très rapidement. Le test de blanchiment a révélé que le  $\beta$ -carotène s'oxyde lentement en présence des bases de Schiff L1, L2 et L3 (**Figure IV.8**).



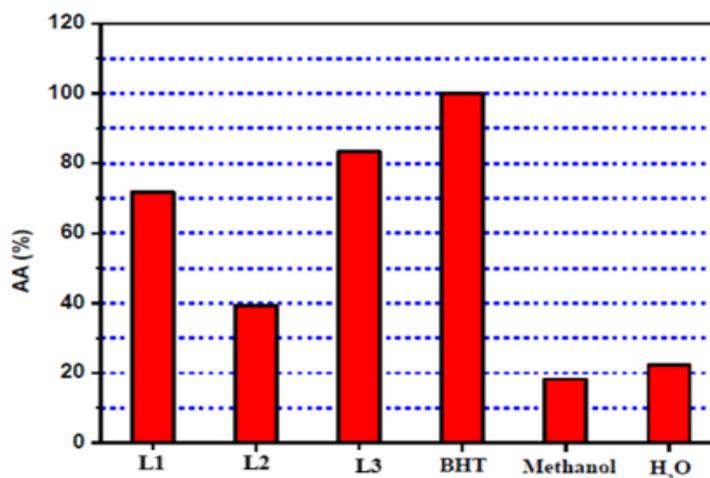
**Figure IV.8 :** Dosage de l'acide  $\beta$ -carotène-linoléique des bases de Schiff L1, L2 et L3.

Cependant, après 24 heures, la base de Schiff L3 a démontré une activité antioxydante la plus élevée, soit 83,32 % par rapport aux bases de Schiff L1 et L2 de 71,81 et 39,3 %, respectivement.

respectivement. L'activité antioxydante des produits synthétisés peut être résumée comme suit : méthanol < eau < L2 < L1 < L3 < BHT (**Figure IV.9**).

La plus grande efficacité du BHT dans la prévention du blanchiment du  $\beta$ -carotène peut être attribuée à leur plus grande solubilité dans le système d'acide linoléique.

Les trois ligands L1, L2 et L3 présentent des activités antioxydantes plus importantes que les contrôles négatifs.



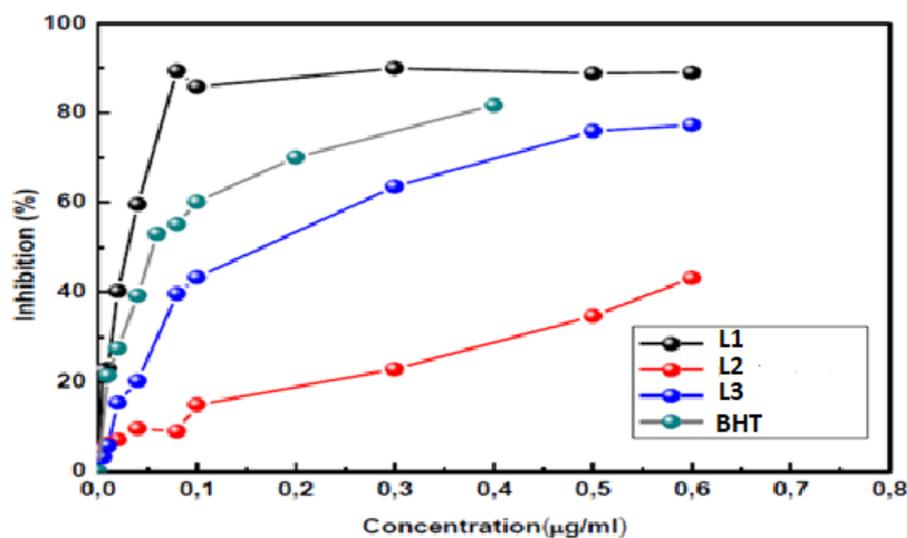
**Figure IV .9 :** Histogramme du pourcentage d'inhibition des bases de Schiff AA% après 24 h, pour L1, L2, L3, BHT et les contrôles négatifs

### IV.3.2. Activité de piégeage de radical DPPH

En raison de sa stabilité sous forme de radicaux libres et de sa facilité d'analyse, le DPPH est souvent le substrat le plus fréquemment utilisé pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante [16]. Ce dernier est un radical libre stable de couleur violette utilisé pour mesurer l'activité de piégeage des radicaux libres. Les antioxydants réagissent avec le DPPH, et le transforment en 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine incolore, le degré de décoloration indique l'activité antioxydante de piéger un radical libre. En conséquence, nous avons déterminé la capacité de réduction d'un antioxydant en mesurant la diminution de l'absorbance par spectrophotométrie à 517 nm. Le contrôle positif BHT est représenté par une solution d'un antioxydant standard. Les pourcentages de piégeage ont été calculés puis représentés en fonction de la concentration [17] (**Figure IV.10**). Tous les essais ont été effectués trois fois afin de vérifier la reproductibilité.

On constate une augmentation proportionnelle des pourcentages d'inhibition des bases de Schiff en fonction de la concentration. Les ligands bases de Schiff présentent une activité

pour piéger le radical DPPH. Cette activité est liée à la mobilité de l'atome d'hydrogène des ligands bases de Schiff en présence d'un radical libre DPPH. L'atome H y est transféré pour le transformer en une molécule DPPH stable, cela provoque une diminution de la concentration en radicaux libres et également la diminution de l'absorbance sur le temps de réaction jusqu'à l'épuisement du donneur d'hydrogène antioxydant.

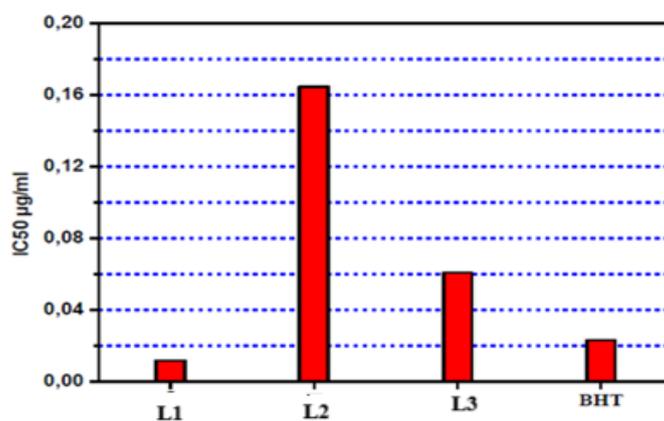


**Figure IV. 10 :** Taux d'inhibition des bases de Schiff L1, L2, L3 et BHT à différentes concentrations.

Les concentrations effectives (EC50) des bases de Schiff L1, L2, L3 et du BHT sont données dans le tableau IV.7. La petite valeur de EC50 indique une activité élevée d'élimination des radicaux libres des échantillons ; une quantité infime est suffisante pour réduire la concentration de DPPH de 50 %. Tous les composés bases de Schiff L1, L2 et L3 présentent des activités de piégeage des radicaux dans le test DPPH. La base de Schiff L1 avec le groupe hydroxyle en position ortho possède une forte activité antioxydante que la base de Schiff L3 avec OH en position para et la base de Schiff L2 avec OH en position méta. On note également que la base Schiff L1 possède une activité de piégeage des radicaux plus élevée que celle du BHT standard (**Figure IV. 10**). Les bases de Schiff L1, L2 et L3 peuvent avoir des applications potentielles dans le contexte de leur excellente activité antioxydante.

**Tableau IV. 7** : Concentration effective (EC50) des bases de Schiff L1, L2, L3 et du BHT

Bases de Schiff	EC50 $\mu\text{g/ml}$
L1	$0.0117 \pm 0.0000915062$
L2	$0.1647 \pm 0.00087575$
L3	$0.0609 \pm 0.00299386$
BHT	$0.0231 \pm 0.0017$

**Figure IV. 11** : Concentration effective EC50 des composés L1, L2, L3 et BHT

**Références bibliographiques**

[1] D.L.C. Pradana, A.F. Muti, E P. Rahmi, N. Elzuhria, A. Fajwatunnisa, U. Hanidah, F. Buulolo, T.A. Hidayat, F.A. Nabilla, N.S. Kaffah, A.M. Syafad, N.F. Putri, T. Setiawan, P.A. Zahra, N.N. Rizqi. Antibiotics sensitivity test on *escherichia coli* and *shigella sonnei* using disk with diffusion and dilution methods. JPPS. 2(1) (2023) 38-47.

[doi: 10.33533/jrpps.v2i1.7027](https://doi.org/10.33533/jrpps.v2i1.7027)

[2] L.M. Koeth, L.A. Miller. Antimicrobial Susceptibility Test Methods: Dilution and Disk Diffusion Methods. 12-15. Clin. Micro. Now, 13th Edition. ASM Press, Washington, DC. (2023) 1-19. [doi: 10.1128/9781683670438.MCM.ch73](https://doi.org/10.1128/9781683670438.MCM.ch73)

[3] T. Rakshit, A. Haldar, S. Jana, S. Raha, R. Saha, D. Mandal. A brief review on the antimicrobial activity of transition metal complexes with N, O donor chelating ligand. Results Chem. 6 (2023) 1-9.

<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101224>.

[4] L. Barros, M.J. Ferreira, B. Queiro's, I.C.F.R. Ferreira, P. Baptista. Total phenols, ascorbic acid,  $\beta$ -carotene and lycopene in Portuguese wild edible mushrooms and their antioxidant activities. Food Chem. 103 (2007) 413-419.

[doi:10.1016/j.foodchem.2006.07.038](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.07.038)

[5] F. Lemilemu, M. Bitew, T.B. Demissie, R. Eswaramoorthy, M. Endale. Synthesis, antibacterial and antioxidant activities of Thiazole-based Schiff base derivatives: a combined experimental and computational study. BMC Chem. 15(1) (2021) 1-18.

[doi: 10.1186/s13065-021-00791-w](https://doi.org/10.1186/s13065-021-00791-w)

[6] I.A.M. Kreulen, W.J. De Jonge, R.M. Van den Wijngaard, I.A.M Van Thiel. *Candida* spp. in Human Intestinal Health and Disease: More than a Gut Feeling. Mycopathologia 188(6) (2023) 845-862.

<https://doi.org/10.1007/s11046-023-00743-z>

[7] A. Soriano, P.M. Honore, P. Puerta-Alcalde, C. Garcia-Vidal, A. Pagotto, D.C. Gonçalves-Bradley, P.E. Verweij. Invasive candidiasis: current clinical challenges and unmet needs in adult populations. J. Antimicrob. Chemother. 78(7) (2023) 1569-1585.

<https://doi.org/10.1093/jac/dkad139>

[8] B. Zhai, M. Ola, T. Rolling, N.L. Tosini, S. Joshowitz, E.R. Littmann, L.A. Amoretti, E. Fontana. High-resolution mycobiota analysis reveals dynamic intestinal translocation preceding invasive candidiasis. Nat. Med. 26(1) (2020) 59-64.

[doi: 10.1038/s41591-019-0709-7](https://doi.org/10.1038/s41591-019-0709-7)

[9] S. Sindhu, S. Arockiasamy. Synthesis, crystal structure, thermal stability and biological study of bis {(2-methoxy-6-[(E)-(propylimino) methyl] phenolato} nickel (II) complex. *Heliyon* 10(2) (2024) 1-10.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24108>.

[10] N.A. Negm, A.A. Altalhi, N.E. Saleh Mohamed, M.T.H.A. Kana, E.A. Mohamed. Growth Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria during Gas and Oil Production Using Novel Schiff Base Diquaternary Biocides: Synthesis, Antimicrobial, and Toxicological Assessment. *ACS Omega*. 7(44) (2022) 40098-40108.

[doi: 10.1021/acsomega.2c04836](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04836)

[11] M.C. Christodoulou, J.C. Orellana Palacios, G Hesami, S. Jafarzadeh, J.M Lorenzo, R. Domínguez, A. Moreno, M. Hadidi. Spectrophotometric Methods for Measurement of Antioxidant Activity in Food and Pharmaceuticals. *Antioxidants (Basel)*. 11(11) (2022) 1-33.

[doi: 10.3390/antiox11112213](https://doi.org/10.3390/antiox11112213)

[12] J. Rumpf, R. Burger, M. Schulze. Statistical evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu assays to assess the antioxidant capacity of lignins. *Int. J. Biol. Macromol.* 233 (2023) 1-37.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123470>.

[13] A. Mouithys-Mickalad, K.S. Etsè, T. Franck, J. Ceusters, A. Niesten, H. Graide, G. Deby-Dupont, C. Sandersen, D. Serteyn. Free Radical Inhibition Using a Water-Soluble Curcumin Complex, NDS27: Mechanism Study Using EPR, Chemiluminescence, and Docking. *Antioxidants*. 13(1) (2024) 1-27.

<https://doi.org/10.3390/antiox13010080>

[14] F.E. Ousaid, I. Guenaou, I.N. Irahah, F.A. Lahlou, A. Errami, L.A. Si, F. Abdou-Allah, K. Ridaoui. N. Bourhim. The chemical composition, in vitro, and in silico studies of *Lavandula mairei* Essential Oil. *Sci. Afr.* 23 (2024) 1-31.

<https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2024.e02062>

[15] A.F. Bungau, A.F. Radu, S.G. Bungau, C.M. Vesa, D.M. Tit, A.L. Purza, L.M. Endres.. Emerging Insights into the Applicability of Essential Oils in the Management of Acne Vulgaris. *Molecules*. 28(17) (2023) 1-25.

<https://doi.org/10.3390/molecules28176395>

[16] S. Baliyan, R. Mukherjee, A. Priyadarshini, A. Vibhuti, A. Gupta, R.P. Pandey, C.M. Chang. Determination of Antioxidants by DPPH Radical Scavenging Activity and Quantitative Phytochemical Analysis of *Ficus religiosa*. *Molecules*. 27(4) (2022) 1-19.

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

[17] F. Hebail, K. Rahouma, A. Muftah, A. Aldroujee, S. Elghmasi. Estimating Antioxidant and Free Radical Scavenging Activity of Arbutus Pavarii Extracts. AJMAS 7(1) (2024) 65-73.  
<https://doi.org/10.54361/ajmas.2471011>

# *Chapitre V*

## *Propriétés inhibitrices de corrosion*

## V. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 de deux bases de Schiff dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé pH = 13.5.

L'objectif de la présente étude est d'examiner l'action inhibitrice de deux bases de Schiff dérivées de l'aminophenol L2 et L3 vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en variant la concentration et la température. Cette étude est réalisée par différentes techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance) et la mesure de perte de masse (analyse gravimétrique). La détermination de certains paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation a été effectuée à partir des isothermes d'adsorption. Afin de finaliser ces études et d'obtenir une confirmation et une visualisation du film protecteur, nous avons employé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie optique. Enfin, nous avons démontré, à l'aide des ressources de la chimie quantique, l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité inhibitrice.

### V.1. Effet de la concentration des bases de Schiff L2 et L3 sur le comportement chimique de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton.

#### V.1.1. Etude gravimétrique.

La technique de perte de masse est la procédure la plus simple pour obtenir une idée de base de la relation entre la concentration de l'inhibiteur et l'efficacité de la résistance à la corrosion de l'inhibiteur. L'étude de l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff L2 et L3 sur la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé par gravimétrie a été réalisée à une température de 20°C pour une période d'immersion de 24 heures.

Le taux de corrosion ( $W$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (1)$$

où

$\Delta m$  =  $m_1 - m_2$  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).

$s$  : La surface de l'acier ( $\text{cm}^2$ ).

$t$  : Le temps d'immersion (h).

L'efficacité inhibitrice ( $EI_W\%$ ) est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$IE_w (\%) = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \cdot 100 \quad (2)$$

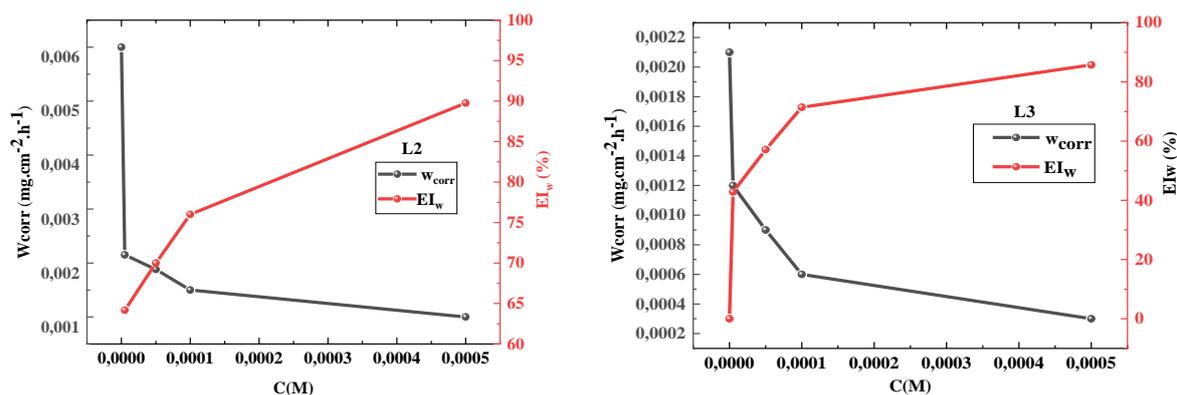
où  $W_0$  et  $W_i$  sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau V.1 regroupe l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L2 et L3 à température ambiante.

**Tableau V.1 :** Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence des ions chlorures à 20°C en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L2 et L3 par la méthode gravimétrique

Inhibiteurs	Concentration (M)	$W_{corr}$ (mg.cm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>w</sub> (%)
<b>L2</b>	<b>blanc</b>	0.006	-
	<b>5.10<sup>-6</sup></b>	0.00215	64.17
	<b>5.10<sup>-5</sup></b>	0.00188	70
	<b>10<sup>-4</sup></b>	0.0015	76
	<b>5.10<sup>-4</sup></b>	0.0010	<b>89.76</b>
<b>L3</b>	<b>blanc</b>	0.0021	-
	<b>5.10<sup>-6</sup></b>	0.0012	42.85
	<b>5.10<sup>-5</sup></b>	0.0009	57.14
	<b>10<sup>-4</sup></b>	0.0006	71.43
	<b>5.10<sup>-4</sup></b>	0.0003	<b>85.71</b>

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'accroissement de la concentration tandis que l'efficacité inhibitrice augmente (**Figure V.1**). Le taux d'inhibition est de l'ordre de 89.76 et 85.71 % pour une concentration de 5.10<sup>-4</sup> M de L2 et L3 respectivement (**Tableau V.1**). Ceci confirme l'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier F10.



**Figure V.1:** Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des ligands L2 et L3 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton par la méthode gravimétrique

### V.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

Pour confirmer la probabilité de formation d'un complexe entre les molécules L2, L3 et le fer, nous avons réalisé une étude spectrophotométrique [1]. La figure V.2 montre les spectres UV-Vis enregistrés en milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton avant et après 24 heures d'immersion. Ces courbes montrent avant immersion une seule bande d'absorption entre 220 et 300 nm et après immersion nous constatons l'augmentation de l'intensité de l'absorbance avec un déplacement hypsochrome. Les spectres UV-Vis de la solution contenant  $5 \cdot 10^{-4}$  du L2 et L3, dans des conditions optimales avant immersion (**Figure V.3**), présentent trois pics. Les deux premières bandes peuvent être attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  du cycle aromatique tandis que la deuxième bande correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de l'imine ( $C=N$ ) [2]. Après 24h d'immersion de l'acier F10 dans la solution corrosive contenant le L2, L3, nous constatons d'une part l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption liées aux transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ , et d'autre part le déplacement bathochrome de ces dernières. Ceci indique l'adsorption de molécules L2, L3 sur la surface métallique et la formation probable d'un complexe par l'interaction entre les électrons appariés de la molécule L2, L3 et l'orbitale vacante du fer [3].

Les résultats obtenus par UV-Visible confirment probablement la formation d'une couche protectrice des inhibiteurs sur la surface de l'acier F10 [4, 5].

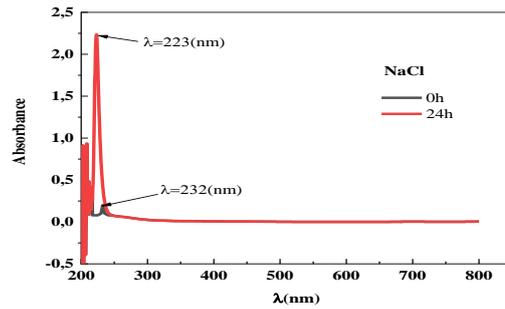


Figure V.2: Spectres d'absorption UV-Vis de la solution de NaCl avant et après immersion de l'acier.

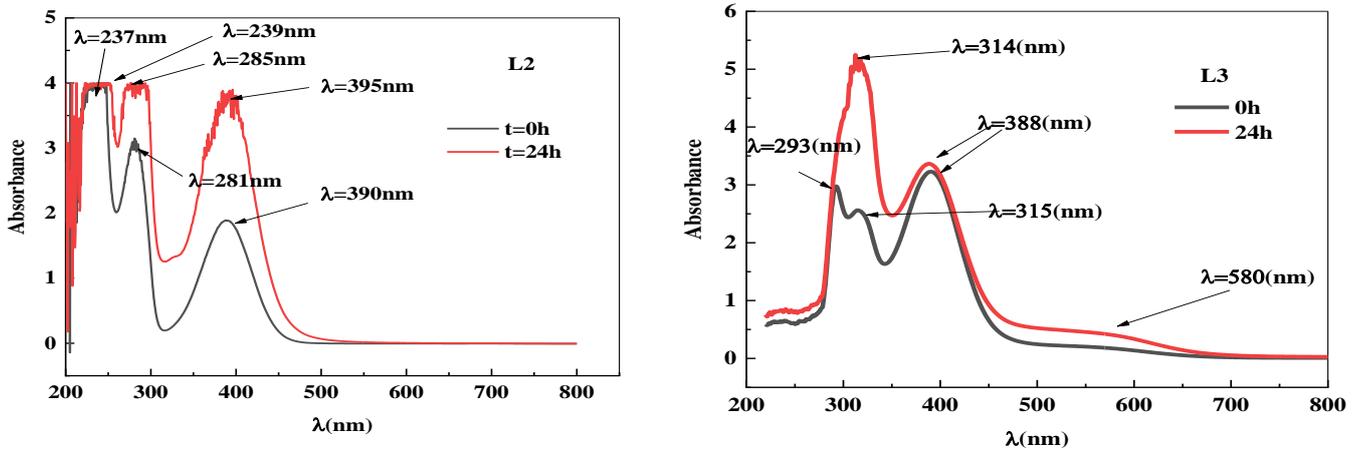
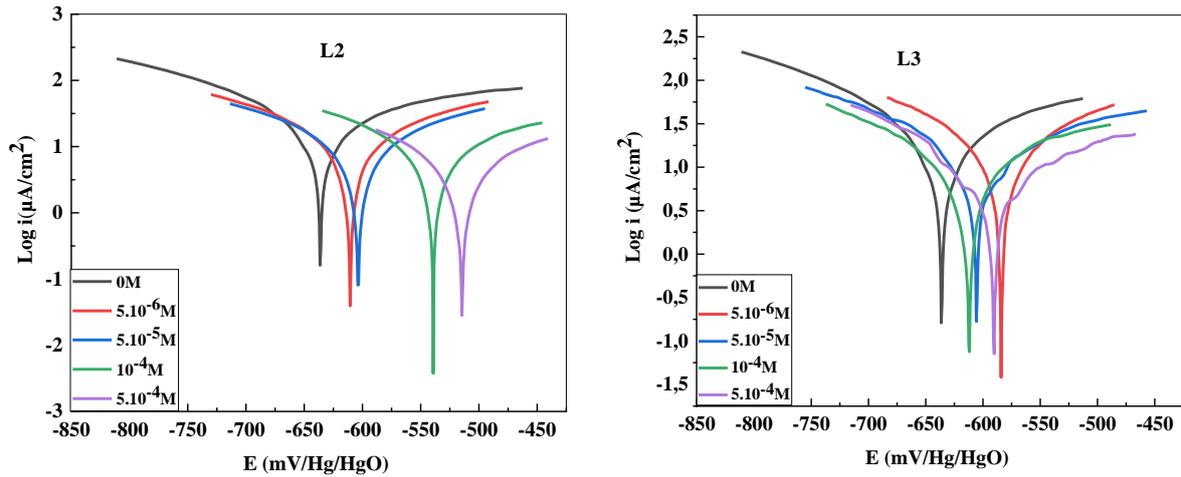


Figure V.3: Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de NaCl 0.8 M contenant  $5.10^{-4}$  M de L2 et L3 avant et après immersion de l'acier F10.

## V.2. Effet de la concentration des bases de Schiff L2 et L3 sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle du béton.

### V.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier F10 dans 0.8 M de NaCl en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3 après 30 min d'immersion et à température ambiante (20 °C) sont représentées sur la figure V.4.



**Figure V.4:** Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations en L2 et L3 après 30 min d'immersion

Les paramètres cinétiques électrochimiques obtenus à partir de l'extrapolation des droites de Tafel tels que la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), les efficacités d'inhibition ( $EI_p$  (%)), sont présentées dans le tableau V.2. L'équation suivante est utilisée pour calculer l'efficacité inhibitrice ( $EI_p$  (%)) pour différentes concentrations d'inhibiteurs [6].

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

où  $i_{\text{corr}0}$  et  $i_{\text{corr}}$  désignent la densité de courant en absence et en présence de L1 et L2 examinés, respectivement après 30 minutes d'immersion dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton armé.

**Tableau V.2 :** Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3.

Inhibiteur	C (M)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-E_{\text{corr}}$ (mV/Hg/HgO)	$\beta_a$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$-\beta_c$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$EI_p$ (%)
L2	0	37.22	636.1	538.5	229.0	-
	$5.10^{-6}$	14.44	610.6	218.5	188.7	61.20
	$5.10^{-5}$	10.36	603.8	188.8	167.9	72.15
	$10^{-4}$	8.00	539.4	195.8	143.2	78.50
	$5.10^{-4}$	4.15	514.6	141.0	112.6	<b>88.84</b>
L3	$5.10^{-6}$	18.37	584.1	217.3	1.854	50.64
	$5.10^{-5}$	15.03	605.7	315.5	192.8	59.63
	$10^{-4}$	10.78	612.1	273.8	18.10	71.04
	$5.10^{-4}$	7.78	590.5	226.9	145.2	<b>79.11</b>

Selon les résultats obtenus, on constate que l'addition des deux inhibiteurs L2 et L3 entraîne une diminution de la vitesse de corrosion et un déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives (**Tableau (V.2)**). Ceci confirme que les composés L2 et L3 forment un film protecteur sur la surface de l'acier F10 suite à l'adsorption de ces molécules.

L'action des deux inhibiteurs révèle clairement une diminution notable des courants anodiques et cathodiques. Cette observation indique que l'ajout de L2 et L3 réduit la dissolution du fer ( $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ) et réduit également le taux de réduction d'oxygène [7, 8].

Selon la littérature, un inhibiteur peut être classé comme inhibiteur cathodique ou anodique si le déplacement en potentiel de corrosion lors de l'ajout d'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de l'acier exempt d'inhibiteur. L'inhibiteur est mixte si ce déplacement est inférieur à 85 mV [9]. Les résultats expérimentaux confirment que L3 est un inhibiteur de type mixte [10] tandis que le composé L2 est un inhibiteur cathodique.

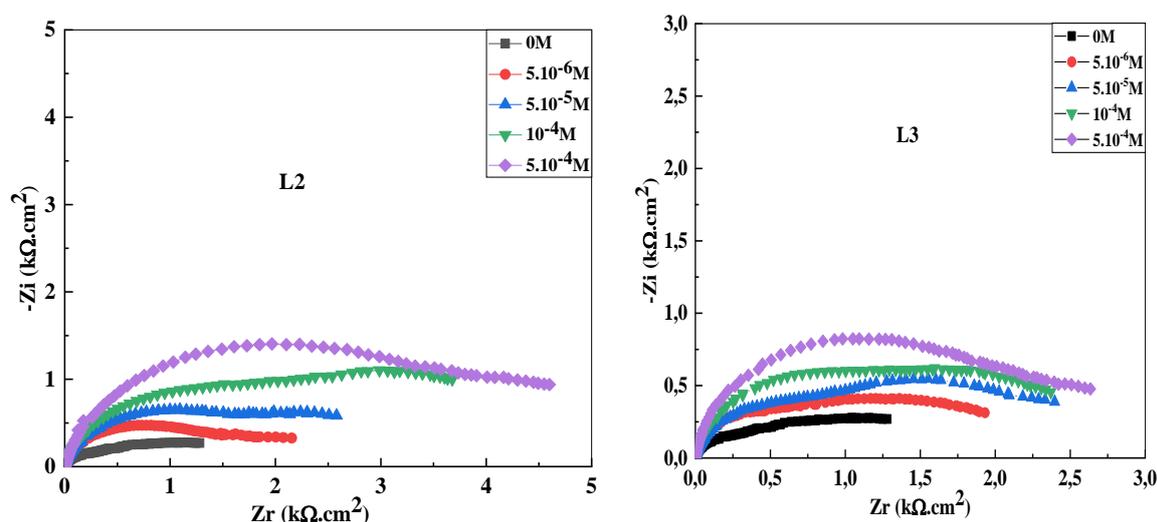
L'efficacité inhibitrice de L2 et L3 augmente avec l'accroissement de la concentration. Les taux d'inhibition de L2 et L3 sont de l'ordre de **88,84 %** et **79,11%** respectivement à une concentration optimale de  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Les inhibiteurs L2 et L3 présentent une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton. Ces valeurs élevées s'expliquent par l'adsorption des molécules L2 et L3 sur la surface métallique. La présence des groupements  $-\text{C}=\text{N}-$  et OH dans les bases de Schiff L2 et

L3 renforcent la coordination des molécules L2 et L3 avec l'acier. Cela indique que les deux bases de Schiff ont un effet efficace sur le processus de corrosion dans des conditions basiques. Les inhibiteurs utilisés dans la présente étude contiennent deux groupes donneurs d'électrons (OH) et  $\text{OCH}_3$ , ce qui augmente la densité électrique du groupe azométhine ( $\text{N}=\text{C}$ ). Cela affecterait la force d'adsorption qui peut être plus élevée lorsque les électrons de différents sites réactifs sont partagés avec la surface du métal [11].

### V.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de confirmer les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier F10 en milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La figure (V.5) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion tracée en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3.



**Figure V.5:** Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier F10 obtenus dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations en L2 et L3 après 30 min d'immersion à  $T=20^\circ\text{C}$ .

Nous constatons que chaque concentration d'inhibiteur présente un graphique semi-circulaire caractéristique. Le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ce fait est dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices. Cela suggère que L2 et L3 fonctionnent comme inhibiteur d'interface principal dans le milieu NaCl et que l'adsorption de l'inhibiteur se produit via une simple couverture de surface. La nature similaire des boucles de Nyquist indique que le mécanisme de corrosion ne change pas au cours du processus [12]. Lorsque la concentration des inhibiteurs de corrosion (en solution) augmente, on observe que les demi-cercles sont moins

idéaux en raison généralement de la rugosité et d'autres défauts de surface des échantillons d'acier trempé. Ceci est dû à la dispersion des fréquences, phénomène connu sous le nom d'« effet de dispersion » [13].

Les valeurs de résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) sont extraites du diamètre du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist aux fréquences les plus élevées et les plus basses [14]. Les valeurs de la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) sont obtenues à partir de l'équation suivante :

$$f(-Z_{\max}) = \frac{1}{2\pi C_{dc} R_{tc}} \quad (4)$$

Les efficacités d'inhibitions obtenues à partir de la résistance de transfert de charge sont définies par la relation suivante :

$$EI_z(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc0}}{R_{tc}} \times 100 \quad (5)$$

où  $R_{tc}$  et  $R_{tc0}$  sont les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur respectivement.

Les paramètres électrochimiques associés aux diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3:** Paramètres électrochimiques de l'impédance relative à la corrosion de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations de L2 et L3

Inhibiteur	C (M)	$R_{tc}$ (KOhm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dc}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$EI_z$ (%)
<b>L2</b>	0	0,4245	133,4	-
	$5 \cdot 10^{-6}$	1.108	102.2	61.69
	$5 \cdot 10^{-5}$	1.522	93.66	72.11
	$10^{-4}$	2.101	75.75	79.79
	$5 \cdot 10^{-4}$	3.46	64.39	<b>87.73</b>
<b>L3</b>	$5 \cdot 10^{-6}$	0,8766	72,61	51,57%
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,9511	66,93	55,36%
	$10^{-4}$	1,440	61,86	70,52%
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,928	58,76	<b>78%</b>

À partir de ces données d'impédance, nous constatons que l'augmentation de la concentration entraîne une élévation des valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et

du taux d'inhibition, ainsi qu'une diminution des valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ). Cela est dû à l'adsorption de ces composés sur la surface de l'électrode, conduisant à la formation d'un film sur la surface de l'acier F10.

La diminution des valeurs de  $C_{dc}$  se traduit par une diminution de la constante diélectrique locale ou d'une épaisseur de double couche électrique accumulée, confirmant que le processus d'adsorption empêche la corrosion du substrat métallique. De plus, la dissolution de l'acier pourrait être limitée grâce au déplacement constant des molécules de  $H_2O$  avec le L2 et L3 attachés au substrat en acier. Selon l'expression de la capacité de la double couche donnée dans le modèle de Helmholtz [15].

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} A \quad (6)$$

où :

$\varepsilon_0$  : La permittivité constante diélectrique de milieu

$\varepsilon$  : La constante diélectrique

A : La surface du substrat de l'électrode

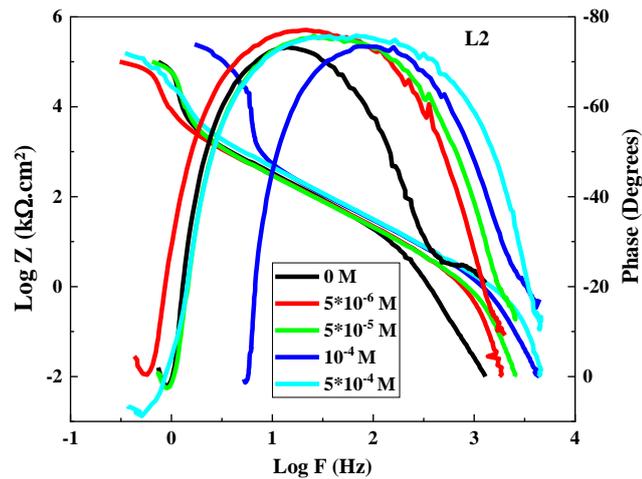
d : L'épaisseur à l'interface acier

Selon les résultats obtenus, le L2 et L3 adhèrent à l'interface de l'acier en déplaçant les molécules  $H_2O$ , générant une barrière qui obstrue le passage des ions et contre-attaque ainsi le processus de dissolution [16].

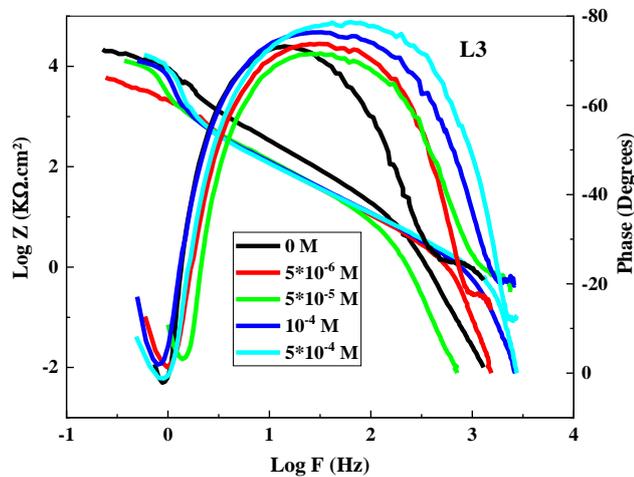


où  $Org_{sol}$  et  $Org_{ads}$  sont les espèces organiques dans la solution et adsorbées sur la surface métallique respectivement,  $H_2O_{ads}$  est la molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique et x le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique.

Les diagrammes de Bode (**Figures V.6, V.7**) montrent clairement qu'il existe un élément monophasé 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 de L2 et L3 à des concentrations élevées. Ce phénomène indique que l'inhibiteur L2 et L3 sont adsorbés sur la surface métallique et forment des couches de barrière et retardent la corrosion [17-19].



**Figure V.6:** Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier F10 dans le béton en NaCl 0.8 M en absence et en présence de différentes concentrations de L2



**Figure V.7:** Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier F10 en NaCl 0.8 M en absence et en présence de différentes concentrations de L3

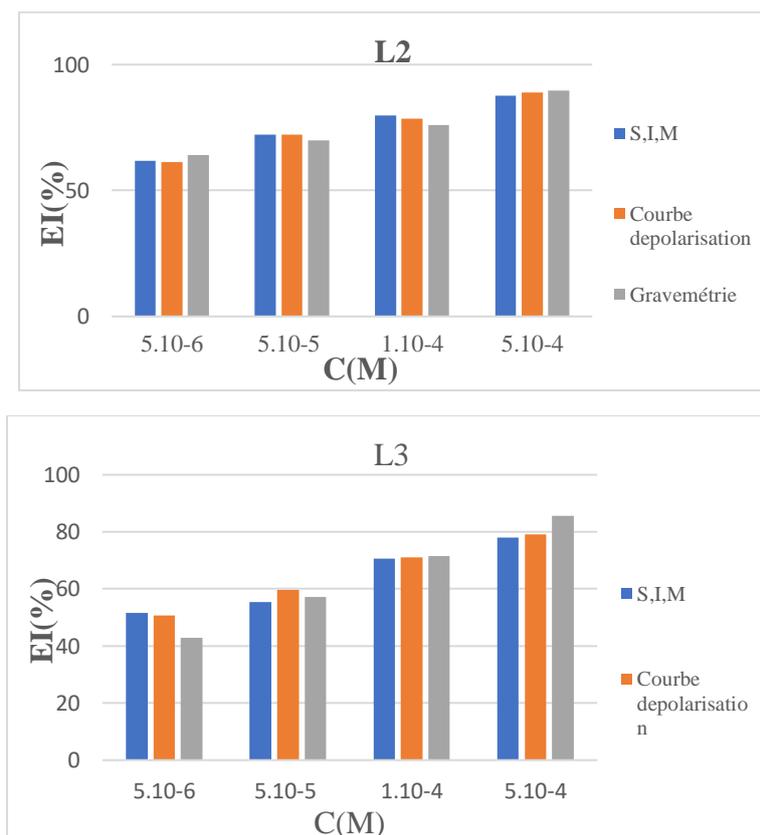
Pour établir un modèle de l'interface acier/solution en présence et en absence du ligand synthétisé, les données EIS obtenues ont été ajustées par circuit électrique équivalent de Randles (**Figure V. 8**). Il est une combinaison parallèle de la résistance de charge-transfert ( $R_{ct}$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ), les deux en série avec la résistance de solution ( $R_s$ ).



**Figure V. 8:** Circuit équivalent de l'interface de l'acier F10 avec le milieu d'étude

Selon ces résultats, L2 et L3 inhibent efficacement la corrosion dans une solution NaCl agressive. Les résultats obtenus par impédancemétrie sont en bon accord avec ceux déterminés par polarisation potentiodynamique.

La figure V.9 présente la variation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par les trois méthodes en fonction de la concentration des composés bases de Schiff L2, L3 dans un milieu chloruré 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton. Nous remarquons qu'il y a un bon accord entre les valeurs des mesures électrochimiques et celles issues de la voie chimique.



**Figure V.9 :** Variation de l'efficacité inhibitrice de L2, L3 en fonction de la concentration dans un milieu chloruré 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton obtenu par les trois méthodes d'études.

### V.2.3. Isotherme d'adsorption

L'interaction des bases de Schiff avec les surfaces métalliques est caractérisée par des phénomènes d'adsorption. Les groupes fonctionnels présents dans les bases de Schiff, tels que les atomes d'azote du groupe azométhine, se coordonnent facilement avec des ions métalliques à la surface, conduisant ainsi à la formation d'une couche protectrice. Cette interaction non seulement empêche la pénétration des espèces corrosives mais stabilise également la surface métallique, en réduisant ainsi la probabilité d'une oxydation ultérieure [20]. Le comportement

d'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique est un critère important pour évaluer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion [21].

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la couverture et la concentration de l'inhibiteur organique à une température constante, et est utile pour comprendre le film d'adsorption sur la surface métallique. Pour déterminer l'isotherme d'adsorption le plus significatif, diverses variations d'isothermes Langmuir [22], Temkin [23], Freundlich [24] et Frumkin ont été testées afin d'adapter les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta = EI (\%)/100$ ) à l'isotherme standard. Nous avons comparé tous ces modèles d'isotherme en utilisant le coefficient de corrélation  $R^2$  [25].

Les équations suivantes représentent les isothermes testés [26-29] :

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

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

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

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

où :

K : Constante d'équilibre

$\theta$  : Taux de recouvrement

N : Degré de non linéarité entre  $\theta$  et  $C_{inh}$

$C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur

a: Constante d'interaction entre les particules adsorbées

Les résultats des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin obtenus par les tracés des courbes de polarisation, des diagrammes d'impédance et de la gravimétrie ont été présentés pour déterminer quelles isothermes reflètent le comportement d'adsorption des deux inhibiteurs étudiés (**Figures V.10 V.11. V.12. V.13**).

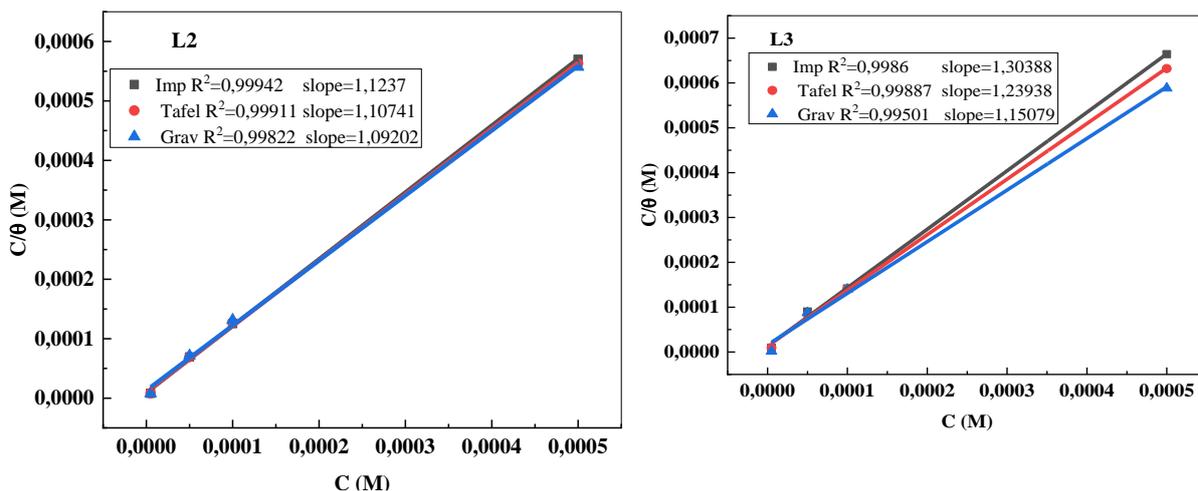


Figure V.10: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs L2 et L3 à température ambiante

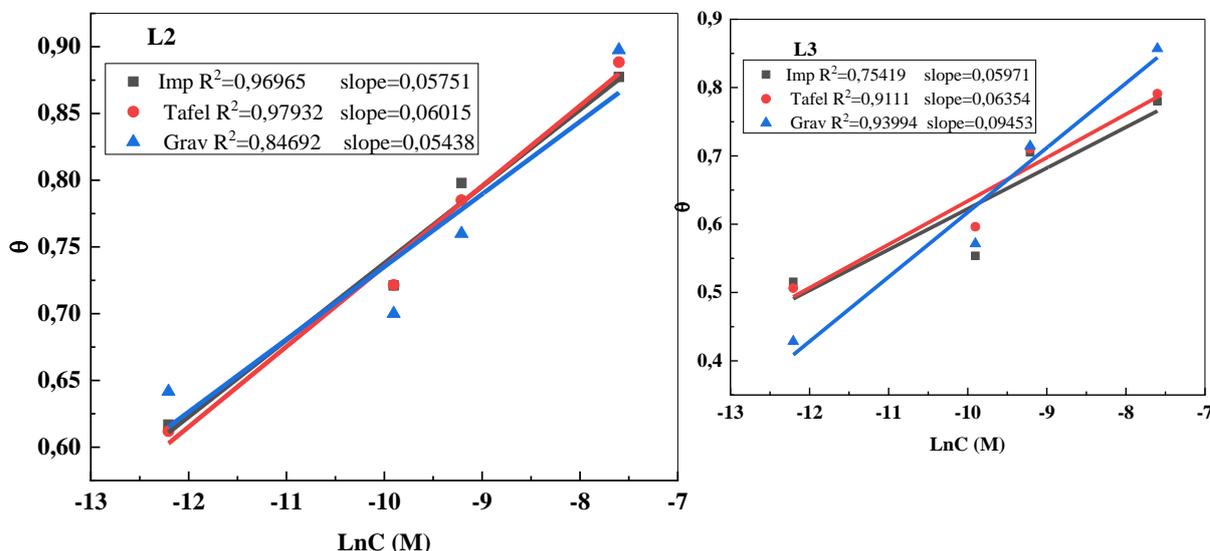


Figure V.11: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs L2 et L3 à température ambiante

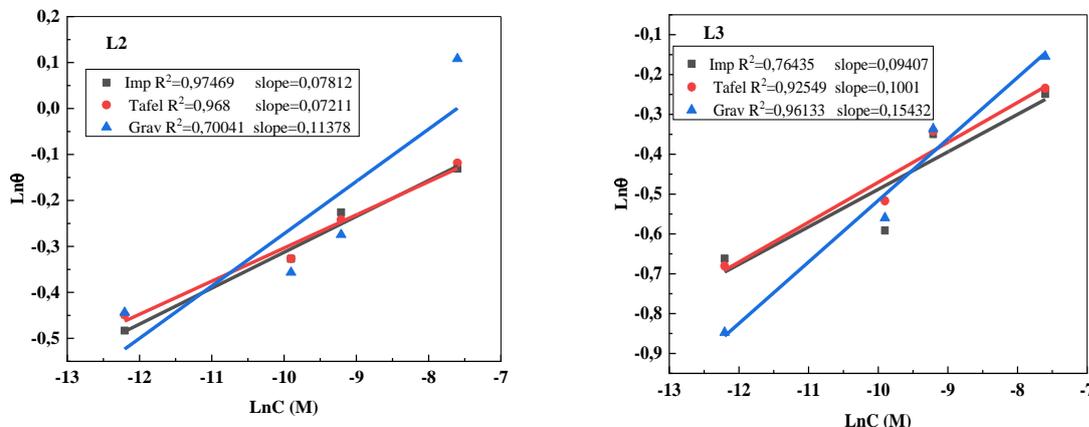
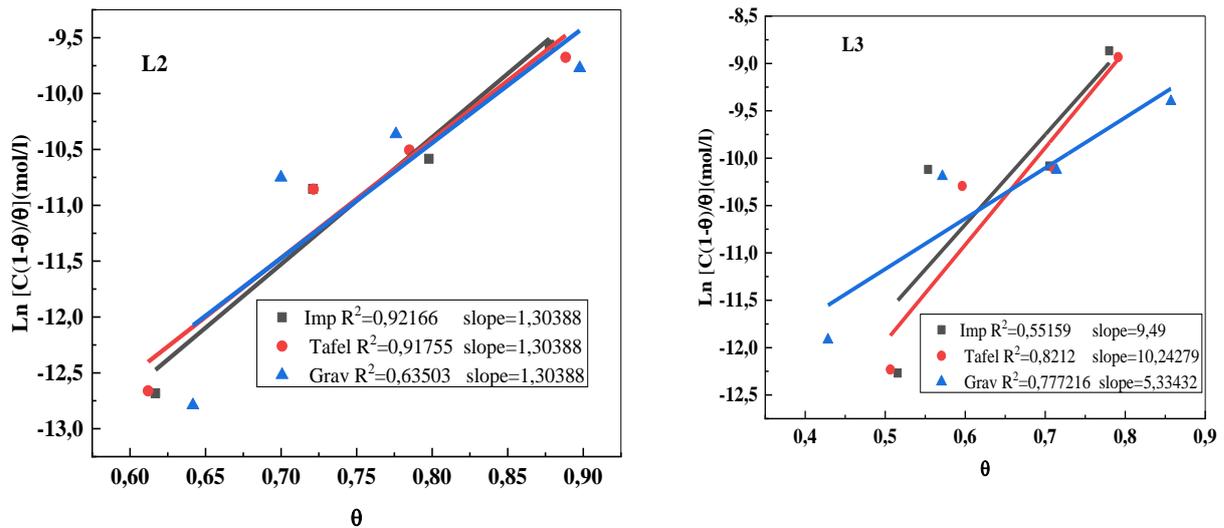


Figure V.12: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs L2 et L3 à température ambiante

concentrations d'inhibiteurs L1 et L2 à température ambiante.



**Figure V.13:** Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs L2 et L3 à température ambiante.

Les courbes  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration sont linéaires avec des coefficients de corrélation entre 0,998 et 0,999 pour les trois méthodes utilisées. Nous déduisons que le meilleur ajustement est obtenu avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce qui confirme que l'adsorption de L2 et L3 sur la surface de l'acier F10 en milieu chloruré simulant l'eau interstitielle du béton obéit à l'isotherme de Langmuir [30].

Selon le modèle de Langmuir, le nombre d'emplacements d'adsorption sur la surface est constant ; chaque emplacement ne contient qu'une seule espèce adsorbée. Cet isotherme suppose que les molécules adsorbées n'occupent qu'un seul site et qu'il n'y a aucune interaction avec d'autres espèces adsorbées. Cela suggère que L2 et L3 forment un film uniforme et stable sur la surface de l'acier, offrant une protection efficace contre la corrosion [31].

L'interception à l'origine de la courbe linéaire  $C_{inh}/\theta$  illustrée dans la figure V.10 est utilisée pour estimer la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ), qui est ensuite utilisée pour calculer l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ). La valeur de la variation de l'énergie libre standard est déterminée à l'aide de l'équation ci-dessous [32] :

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

où:

R: Constante des gaz parfaits

T: Température (K)

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l<sup>-1</sup>).

Les valeurs de la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) et l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) sont regroupés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L2, L3 de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton

Méthodes	Impédancemétrie			Courbes de Tafel			Gravimétrie		
Ligands Paramètres	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> 10 <sup>4</sup> (M <sup>-1</sup> )	ΔG <sub>ads</sub> <sup>o</sup> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> 10 <sup>4</sup> (M <sup>1</sup> )	ΔG <sub>ads</sub> <sup>o</sup> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> 10 <sup>4</sup> (M <sup>-1</sup> )	ΔG <sub>ads</sub> <sup>o</sup> (kJ/mol)
L2	0.9992	10.91	-32.45	0.99911	9.46	-32.11	0.99822	7.61	-31.58
L3	0.9986	7.71	-31.61	0.99887	7.30	-31.48	0.9951	6.27	-31.11

Les valeurs élevées de K<sub>ads</sub> confirment également l'adéquation de Langmuir, indiquant que L2 et L3 ont une capacité d'adsorption élevée et une forte affinité sur la surface de l'acier F10. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que L2 et L3 sont prometteurs pour la protection de l'acier de construction F10 contre la corrosion, avec leur excellent comportement d'adsorption et leur capacité à former un film uniforme et stable sur la surface [33, 34].

Les valeurs négatives élevées de l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG<sub>0</sub><sup>ads</sup>) sont attribuées aux interactions fortes et spontanées entre les molécules inhibitrices et la surface métallique [35].

Selon la littérature, les valeurs de ΔG<sub>0</sub><sup>ads</sup> allant jusqu'à -20 kJ mol<sup>-1</sup> suggèrent que le processus d'adsorption implique des interactions électrostatiques entre les molécules et la surface métallique, sont cohérentes avec la physisorption. Tandis que celles d'environ -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou plus sont associées à la chimisorption résultant du partage ou du transfert d'électrons des molécules organiques à la surface du métal pour former une liaison de coordination [36].

Dans la présente étude, selon les trois méthodes utilisées, les valeurs obtenues pour les inhibiteurs L2 et L3 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton varient entre -31,48 et -32,11 kJ mol<sup>-1</sup> (**Tableau V.4**). Ceci indique que le mécanisme d'adsorption des deux inhibiteurs étudiés est mixte (adsorption chimique et physique) [37].

Ces résultats sont en accord avec la littérature.

Dans notre cas, la forte interaction des inhibiteurs avec l'acier F10 peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes, tels que N, et d'électrons π dans les molécules d'inhibiteur [38].

### V.3. Effet de la température

Le changement de température joue un rôle majeur dans le développement des processus de corrosion, car il affecte la vitesse de toutes les réactions chimiques [39].

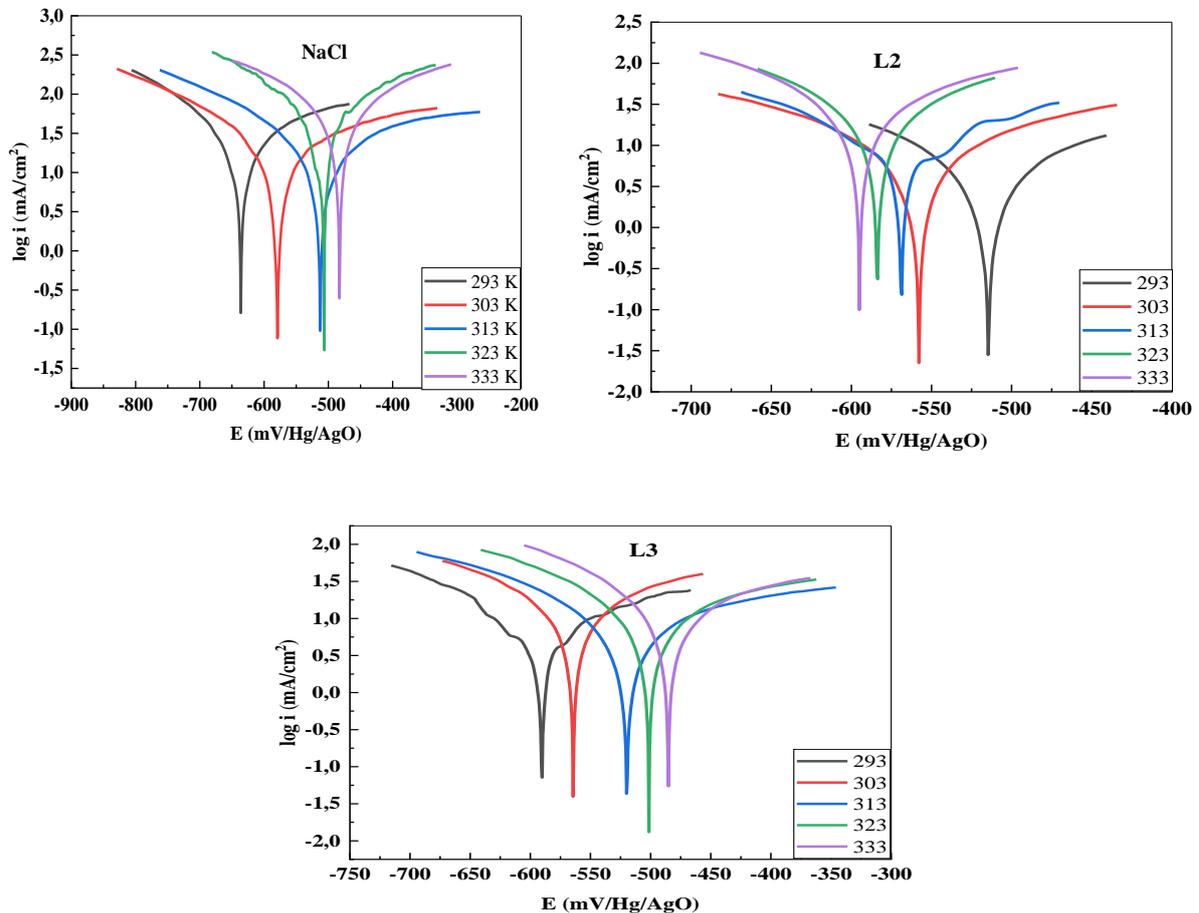
L'effet de la température sur la réaction solution-métal inhibée est très complexe car de nombreux changements peuvent se produire sur la surface métallique, tels qu'une gravure et

une désorption rapide de l'inhibiteur. De plus, l'inhibiteur lui-même peut subir une décomposition et/ou un réarrangement [40].

Nous avons testé l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés L2 et L3 par polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance en variant la température de 293 à 333 K dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  M des composés étudiés.

### V.3.1. Courbes de polarisation

La figure V.14 représente les courbes de polarisation de l'acier F10 dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  de L2 et L3 tracées dans une gamme de température de 20°C à 60°C après 30 minutes d'immersion.



**Figure V.14:** Courbes de Tafel de l'acier F10 obtenues dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de L2 et L3 après 30 min d'immersion à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton contenant 0.8

M en ions chlorures, sans et avec addition de  $5.10^{-4}$  M de composés L2 et L3, dans une gamme de température de 20°C à 60°C, sont regroupées dans le tableau **V.5**.

**Tableau V.5:** Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 plongé dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de L2 et L3, à différentes températures.

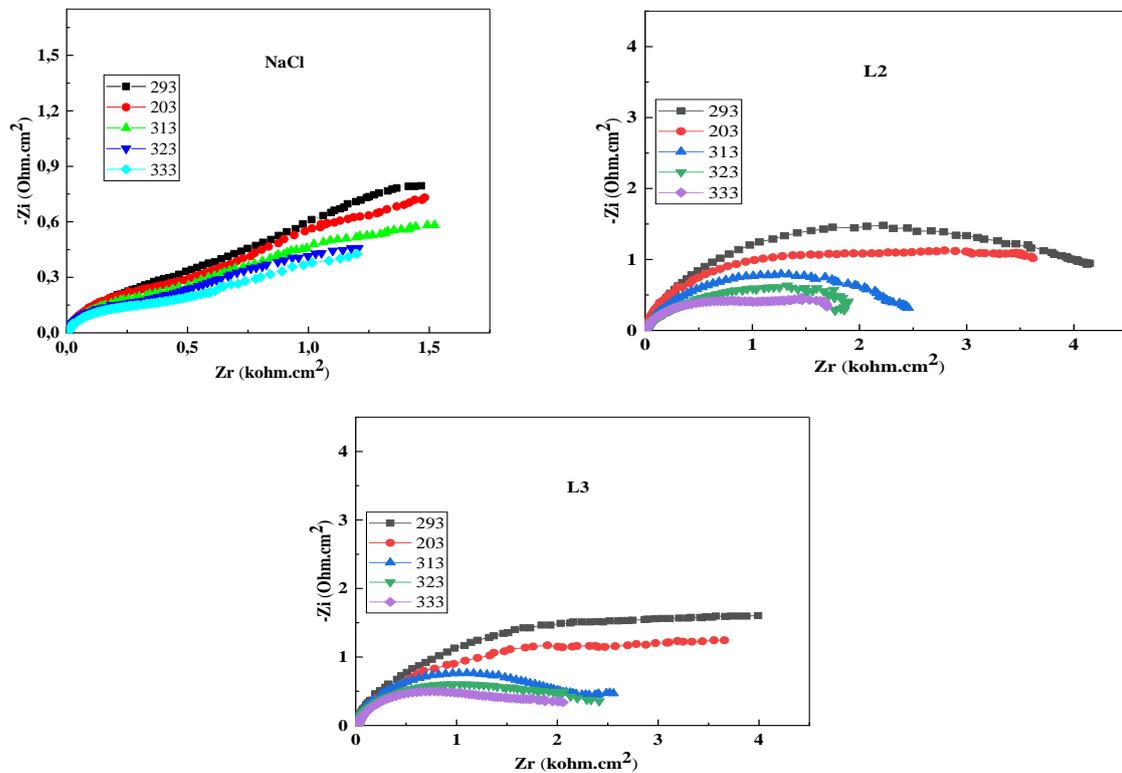
Composés	T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/Hg/HgO)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$EI_p$ (%)
NaCl 0.8 M	293	636.1	36.50	521.2	225.9	-
	303	579.3	40.04	155.6	355.6	-
	313	512.6	46.31	235.2	391.1	-
	323	506.6	52.71	232.1	211.7	-
	333	482.6	61.17	291.8	247.8	-
L2 $5.10^{-4}$ M	293	514.6	4.15	141.0	112.6	<b>88.62</b>
	303	557.9	8.05	197.9	166.9	79.90
	313	568.9	12.19	287.6	178.6	73.67
	323	583.9	17.08	114.1	102.9	67.59
	333	594.9	21.60	140.2	117.3	64.68
L3 $5.10^{-4}$ M	293	590.5	7.77	226.9	145.2	<b>78.70</b>
	303	564.4	10.82	170.4	138.1	72.98
	313	519.8	13.81	439.0	227.9	70.55
	323	501.4	14.50	377.7	174.1	72.50
	333	485.3	18.73	434.2	165.1	69.39

Selon le tableau **V.5**, on constate que la densité du courant augmente avec l'augmentation de la température. Ceci confirme la dissolution du métal avec l'augmentation de la température [41]. Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives pour le composé L2 tandis qu'il se déplace vers les valeurs plus négatives pour le composé L3 et la solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton. Ceci pourrait s'expliquer par la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier même à haute température.

D'une manière générale on observe que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température a entraîné la désorption des molécules L2 et L3 adsorbées de la surface de l'acier F10, provoquant ainsi une diminution de l'efficacité inhibitrice [42]. Malgré cette diminution, on peut dire que les bases de Schiff synthétisées sont toujours efficaces pour l'inhibition de l'acier F10 dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton ou l'efficacité inhibitrice atteint la valeur de **64,68** et **69,39** %, à 333 K, à une concentration de  $5.10^{-4}$  M. Ces résultats confirment que ces bases de Schiff sont de bons inhibiteurs dans la plage de température étudiée

### V.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier de construction F10 dans une solution chlorurée en absence et en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  M des composés synthétisés L2 et L3 à différentes températures sont présentées sur la figure V.15.



**Figure V.15:** Diagrammes de Nyquist de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  M des composés L2 et L3 à différentes températures.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice ( $EI_Z\%$ ) obtenus par SIE de la corrosion de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  M des composés L2 et L3 à différentes températures sont résumés dans le tableau V.6.

**Tableau V.6:** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier F10 dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5.10^{-4}$  M des composés L2 et L3 à différentes températures.

Composés	T (K)	$R_s$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ (kOhm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dc}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$EI_z$ (%)
NaCl 0.8 M	293	0.645	0.618	51.53	-
	303	0.625	0.584	61.05	-
	313	0.267	0.495	80.34	-
	323	0.406	0.388	114.88	-
	333	0.435	0.370	120.5	-
L2 $5.10^{-4}$ M	293	0.804	3.398	29.59	<b>81.82</b>
	303	0.233	2.396	47.27	<b>79.33</b>
	313	0.730	1.968	51.09	74.84
	323	0.511	1.175	60.65	67.00
	333	0.436	1.040	85.62	64.45
L3 $5.10^{-4}$ M	293	0.218	2.527	28.20	<b>75.56</b>
	303	0.187	2.092	38.03	72.09
	313	0.167	1.692	52.65	70.73
	323	0.632	1.418	100.5	72.63
	333	0.229	1.251	113.9	70.44

Les résultats obtenus montrent clairement que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) et une augmentation de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ). Ceci est dû à la réduction de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Le taux d'inhibition du composé L3 diminue légèrement par rapport à L2 avec l'accroissement de la température. De ce fait, à mesure que la température augmente, la quantité d'adsorption d'inhibiteur diminue et l'acier F10 se dissout plus rapidement [43].

### V.3.3. Détermination des énergies d'activation

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée à partir des courbes de polarisation en utilisant la loi d'Arrhenius [44].

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

L'entropie  $\Delta S_a$  et l'enthalpie  $\Delta H_a$  d'activation ont été calculées en utilisant l'équation (14) qui est la formulation alternative de l'équation d'Arrhenius [45].

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (14)$$

où:

R: Constante universelle des gaz parfaits

T: Température en degré Kelvin (K)

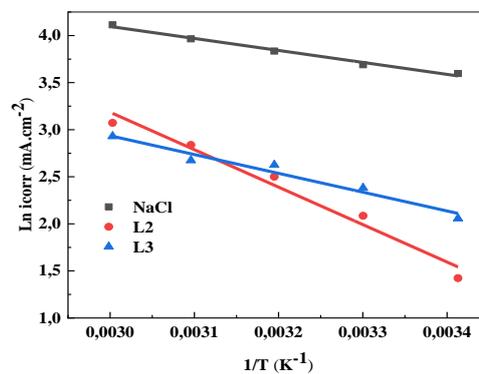
K: Facteur pré-exponentiel.

h: Constante de Planck

N: Nombre d'Avogadro

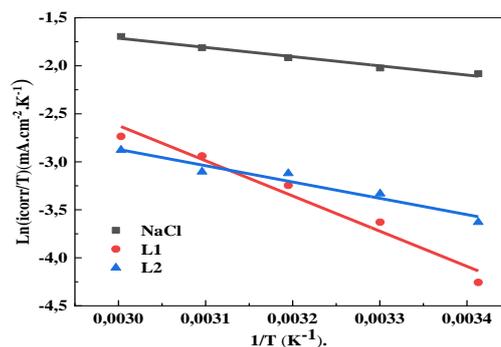
La variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite en absence et en présence de L2 et L3 (**Figure V.16**).

L'énergie d'activation est déterminée par régression linéaire de la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.



**Figure V.16** : Variation de Ln  $i_{corr}$  en fonction de l'inverse de la température de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle de béton en absence et en présence de L2 et L3 à une concentration de  $5 \cdot 10^{-5}$  M

Les tracés de  $\ln(i_{corr}/T)$  en fonction de  $1/T$  (**Figure V.17**) donnent des lignes droites avec une pente de  $\left(\frac{-\Delta H_a^0}{RT}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale  $\left[\ln \frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right)\right]$ .



**Figure. V.17** : Variation de Ln  $(i_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température de l'acier F10 dans une solution chlorurée 0.8 M simulant l'eau interstitielle de béton en absence et en présence de L2 et L3 à une concentration de  $5 \cdot 10^{-5}$  M

Les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ), des enthalpies d'activation ( $\Delta H_a$ ) et des entropies d'activation ( $\Delta S_a$ ) sont rassemblées dans le tableau V.7.

**Tableau V.7:** Paramètres thermodynamiques des composés L2 et L3 sur la surface d'acier F10

Milieux	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol)
NaCl 0.8 M	10.57	7.98	-22.60
NaCl 0.8 M + L2 $5.10^{-4}$ M	33.07	30.47	-15.40
NaCl 0.8 M + L3 $5.10^{-4}$ M	16.61	14.17.	-21.53

D'après les données présentées dans le tableau V.7, il ressort clairement que la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en présence de L2 et L3 est supérieure à celle en son absence, ce qui indique l'adsorption physique des molécules inhibitrices sur la surface métallique [46].

Les signes positifs de  $\Delta H_a$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier F10 [47]. Les valeurs d'entropie négatives ( $\Delta S_a$ ) indiquent qu'il y a diminution du désordre et la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [48].

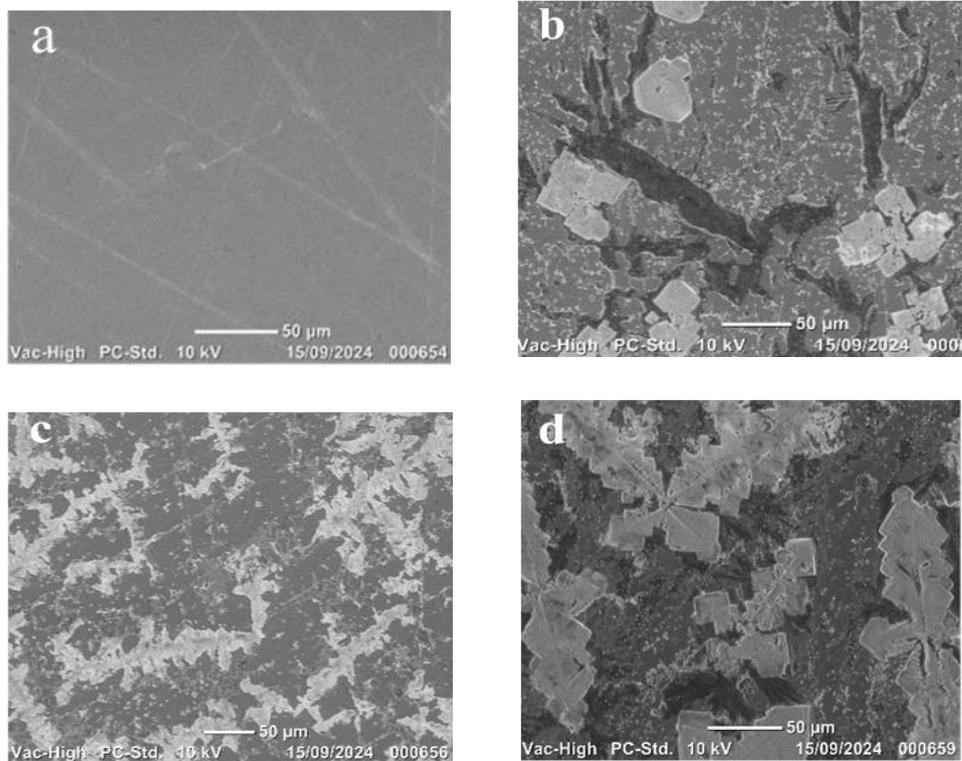
#### V.4. Etude Morphologique

Afin de confirmer les résultats obtenus par l'étude électrochimique, nous avons examiné la morphologie de la surface de l'acier F10 après immersion de 24 h dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de  $5.10^{-4}$  M de L2 et L3 par la microscopie à balayage électronique (MEB) et le microscope optique.

##### V.4.1. Analyse par MEB.

Des micrographies (MEB) de l'acier F10 avant et après immersion dans des solutions contenant L2 et L3 sont présentées sur la figure V.18. La morphologie de l'acier après polissage (**Figure V.18 (a)**) présente une surface lisse et bien polie. Tandis que lorsque l'acier est immergé dans 0.8 NaCl pendant 24 h, on observe des cavités et des fissures qui recouvrent toute la surface métallique à la suite d'une attaque de corrosion (**Figure V.18 (b)**). On remarque également des zones blanches qui peuvent correspondre à la formation de produits de corrosion, et on remarque aussi le dépôt de NaCl à la surface de l'acier F10 sous forme de cristaux. En présence des inhibiteurs L2 et L3 testés, la surface de l'acier est modifiée ; il est à noter que chaque inhibiteur présente une répartition distincte sur la surface de l'acier, ce qui fait ressortir la nette différence entre les taux d'inhibition déterminés pour ces deux inhibiteurs. De plus, on observe sur les figures V.18 (c) et V.18 (d) différentes structures des produits formant la couche inhibitrice qui sont bien mises en évidence et avec une grande sensibilité, indiquant la bonne protection de l'acier induite par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier F10. Ceci

implique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier F10 et une réduction du taux de corrosion

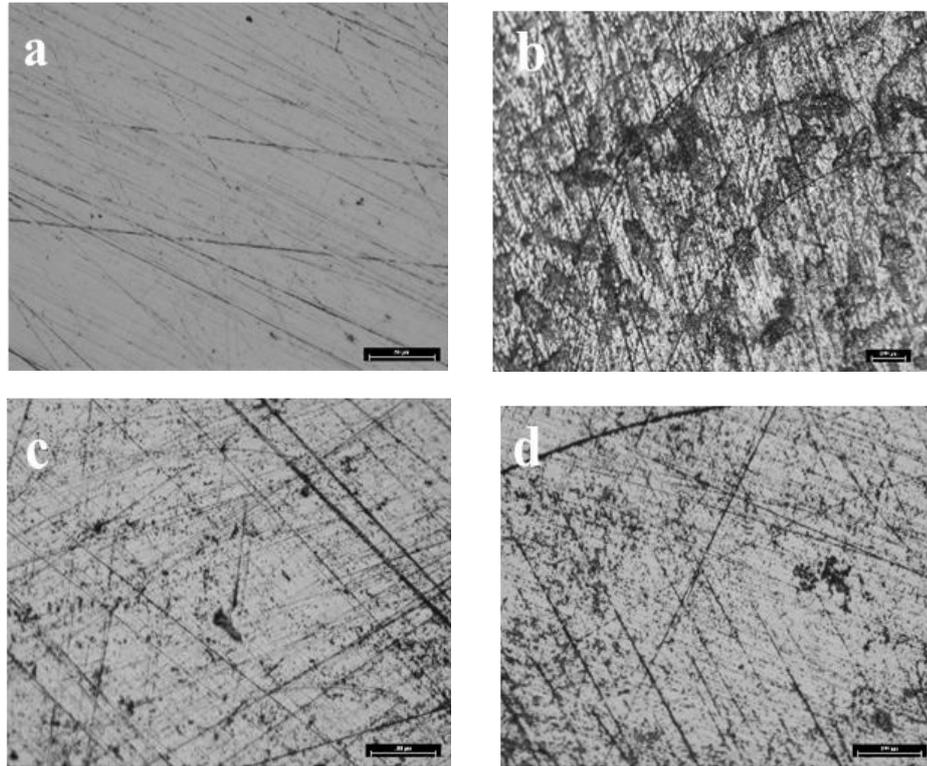


**Figure V.18:** Micrographies de la surface de l'acier F10 (a), après 24 h d'immersion dans 0.8 M NaCl seul (b), et avec L2  $5.10^{-4}$  M, (c) avec L3  $5.10^{-4}$  M

#### V.4.2. Analyse par microscope optique.

La morphologie de surface due à l'adsorption de l'inhibiteur a également été confirmée par un examen des surfaces des aciers au microscope optique. Les images micro-analytiques de la surface de l'acier F10 avant l'addition des composés L2 et L3 et après immersion dans les solutions étudiées sont présentées sur la figure V.19. La photo microscope optique de la surface métallique de l'acier avant immersion montre des rayures de polissage et aucun défaut n'est visible dues à l'usinage et à la préparation métallographique (**Figure V.19 a**). La surface de l'acier immergé dans une solution chlorurée simulant l'eau interstitielle du béton (**Figure V.19 b**) présente une morphologie très dégradée avec des piqûres macro et partielles visibles. Ceci est dû à l'action électrochimique des ions chlorures. Les ions chlorures aggravent considérablement les conditions de formation et de croissance des piqûres par le biais d'un processus autocatalytique [49].

L'ajout des composés L2 et L3 à la solution basique (**Figures V.19 c et V.19 d**) a modifié la dynamique du processus électrochimique et donc la morphologie de la surface de l'acier F10. La surface de l'acier présente une meilleure morphologie que la surface corrodée, avec une diminution des zones rugueuses et corrodées.



**Figure V.19:** Micrographies optiques de l'acier F10: (a) NaCl seul, (b) avec L2  $5 \cdot 10^{-4}$  M, (c) avec L3  $5 \cdot 10^{-4}$  M, après un temps immersion 24 h dans un environnement NaCl 0.8 M

### Conclusion

La structure chimique, la charge, le comportement de l'environnement basique et les caractéristiques de la surface métallique ont tous un impact sur la façon dont les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface. Les inhibiteurs peuvent être absorbés à partir de solutions aqueuses en supprimant les sites actifs du métal qui sont vulnérables à la corrosion. La création d'une barrière défensive qui est adsorbée sur le substrat métallique confère aux molécules organiques leur résistance inhibitrice. Les mesures de perte de masse et les méthodes électrochimiques ont montré que l'inhibiteur diminuait considérablement la corrosion de l'acier F10. De plus, les prédictions du modèle d'adsorption de Langmuir sur la façon dont les molécules inhibitrices adhèrent à la surface de l'acier F10 ont été étroitement corroborées par les études d'isotherme d'adsorption. Les interactions électrostatiques avec les hétéroatomes et

les différentes connexions entre les molécules inhibitrices ont un impact sur la façon dont le revêtement protecteur adhère à la surface de l'acier F10. Cependant, l'efficacité inhibitrice des deux composés organiques synthétisés suit l'ordre  $L2 > L3$ , avec une excellente efficacité inhibitrice atteignant 88.84 % pour L2. La présence des groupes méthoxy ( $-OCH_3$ ) et hydroxyle ( $-OH$ ) dans les structures des composés améliore la protection. Les molécules inhibitrices étudiées contribuent à former des liaisons de coordination et augmentent considérablement l'adsorption sur la surface de l'acier F10.

## **V.5. Etude théorique par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et par la simulation dynamique moléculaire (SDM).**

### **V.5.1. Etude théorique par DFT**

Ces dernières années, l'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est apparue comme un outil puissant pour étudier l'interaction entre les inhibiteurs organiques et les surfaces métalliques au niveau moléculaire. Cette étude utilise une combinaison de l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est de comprendre la relation entre la structure et les propriétés des inhibiteurs L2, L3 et comment ils interagissent avec les surfaces du fer. Les calculs DFT fournissent des informations importantes sur diverses propriétés des inhibiteurs, telles que la structure moléculaire, les moments dipolaires et les cartes de potentiel électrostatique.

#### **V.5.1.1. Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire**

La DFT est devenue de plus en plus populaire dans la conception et le développement de nouveaux inhibiteurs organiques. Les orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire la plus occupée) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée) sont des paramètres clés dans l'évaluation de l'efficacité d'inhibition des composés organiques. Une direction prometteuse pour le développement d'inhibiteurs organiques est la conception de molécules avec un degré élevé de planéité et de délocalisation électronique, car ces propriétés améliorent l'interaction de l'inhibiteur avec la surface métallique. De plus, la présence de groupes donneurs ou accepteurs d'électrons peut affecter de manière significative l'efficacité d'inhibition de la molécule en modifiant la structure électronique de l'inhibiteur. Le site de la plus grande densité électronique de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) est souvent considéré comme l'emplacement des électrons les plus énergétiques d'une molécule, et donc le site le plus probable pour une réaction avec un électrophile.

Le logiciel Gaussian 06 a été utilisé pour tous les calculs, avec la base 6-31G (d, p) pour tous les atomes dans les phases gazeuse et aqueuse, suivant le théorème de Kohn et Sham, et basé

sur la fonction Becke à trois paramètres, combinant la contribution d'échange Hartree-Fock avec un ajustement non local pour le potentiel d'échange émis par Becke [50].

L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), le gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et les densités de charges de Mulliken sont données par les équations suivantes [51] :

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

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

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

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (21)$$

$$\eta = \frac{I+A}{2} \quad (22)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\chi_{Fe} + \chi_{inh})} \quad (23)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2y} \quad (24)$$

$$\sigma = \frac{1}{y} \quad (25)$$

où:

I: Energie d'ionisation (eV)

A: Affinité électronique (eV)

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

$\chi$ : Electronegativité (eV)

$\eta$ : Dureté globale (eV)

$\Delta N$ : Nombre d'électrons transférés

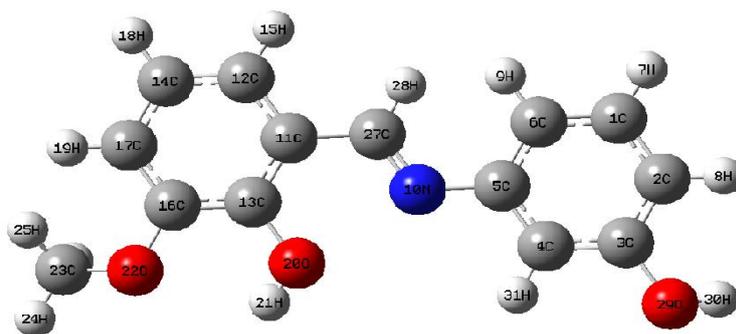
$\chi_{Fe}$ : Electronegativité de fer 7 eV

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

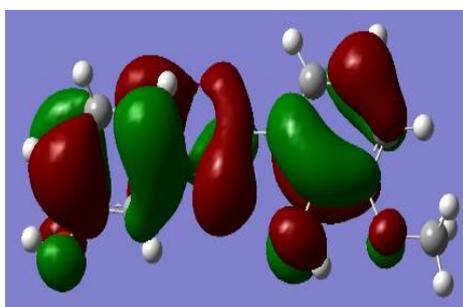
$\omega$ : Indice d'électrophilicité (eV)

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

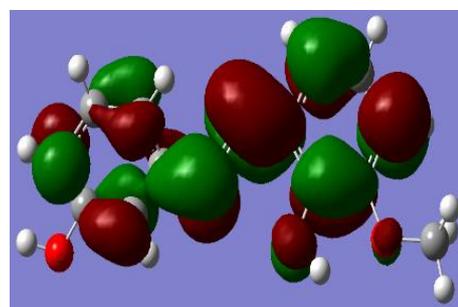
Les figures **V.20-V.21** représentent les structures optimisées et les distributions de densités d'orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de L2 et L3. On remarque que la distribution de l'énergie HOMO des deux composés L2 et L3 est répartie sur toutes les molécules sauf les groupements CH<sub>3</sub>. Tandis que celle de l'LUMO, elle englobe toutes les molécules de L2 et L3 à l'exception de CH<sub>3</sub> et OH pour L2 et OCH<sub>3</sub> pour L3.



Structure optimisée de L2

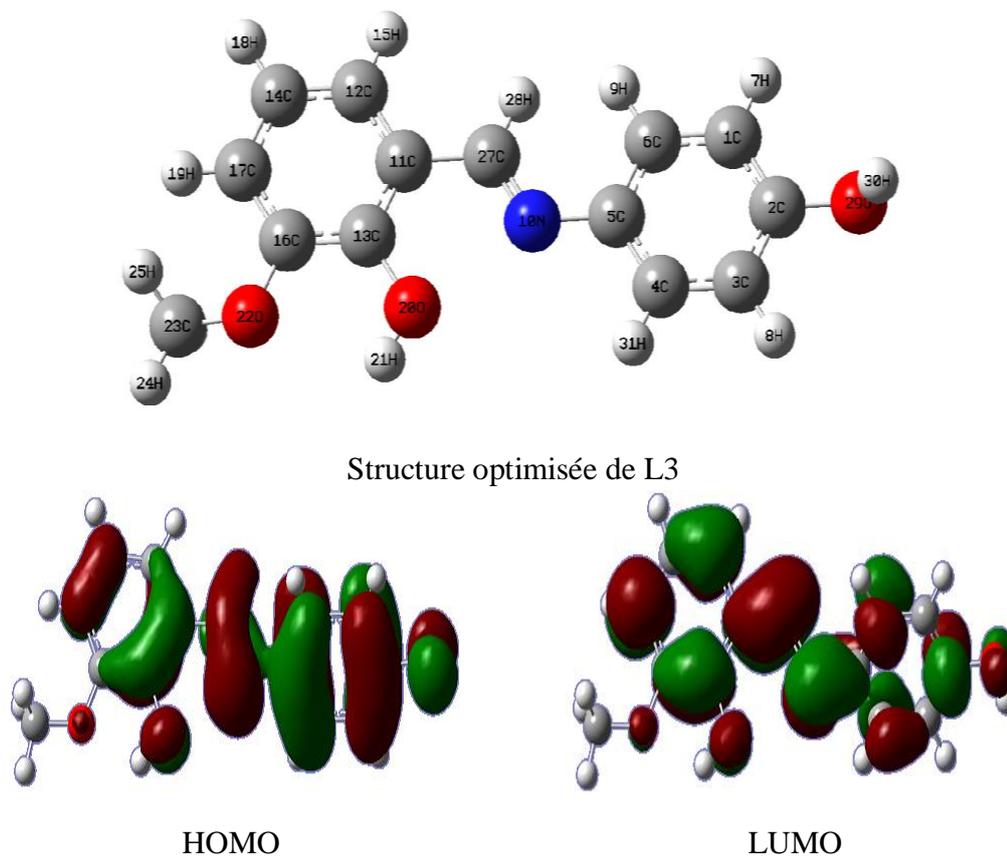


HOMO



LUMO

**Figure V.20:** Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L2 par B3LYP/6-31G (dp).



**Figure V.21:** Structure optimisée et la distribution de densité d'orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L3 par B3LYP/6-31G(dp).

Une étude de la littérature [52] montre que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique peut se produire sur la base d'interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  du composé hétérocyclique et l'orbitale d vacante des atomes de la surface métallique. La transition des électrons est due à l'interaction entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) des espèces réagissantes [53].

Les valeurs des paramètres chimiques quantiques calculés pour les deux composés L2 et L3 dans la phase gazeuse et aqueuse sont regroupées dans le tableau (V.8)

**Tableau V.8:** Paramètres chimiques quantiques calculés pour L2 et L3 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/ 6-31G(d,p).

Paramètres quantiques	L2		L3	
	Phase Gazeuse	Phase Aqueuse	Phase gazeuse	Phase Aqueuse
$E_{Tot}$ (eV)	-22360.42	-22360.42	-22360.42	-22360.70
$E_{HOMO}$ (eV)	-5.21	-5.54	-5.21	-5.81
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.18	-1.48	-1.24	-1.55
$\Delta E_{GAP}$ (eV)	4.03	4.06	3.97	4.26
$\mu$ (Debye)	3.47	5.38	3.16	4.25
$I$ (eV)	5.21	5.54	5.21	5.81
$A$ (eV)	1.18	1.48	1.24	1.55
$\chi$ (eV)	3.20	3.51	3.23	3.68
$\eta$ (eV)	2.01	2.03	1.98	2.13
$\sigma((eV)^{-1})$	0.50	0.49	0.50	0.47
$\omega$ (eV)	2.54	3.03	2.62	3.18
$\Delta N$	0.95	0.86	0.95	0.78

Les résultats obtenus montrent que les valeurs élevées de  $E_{HOMO}$  (-5.54 et -5.81) de L2 et L3 respectivement révèlent une bonne efficacité. Ceci indique une tendance des molécules à donner des électrons à la molécule acceptrice appropriée de faible énergie d'orbital moléculaire vide [54]. Plus l' $E_{LUMO}$  est faible, plus l'acceptation des électrons de l'orbitale d du métal est facile [55]. Les énergies LUMO obtenues sont -1.48 eV et -1.55 eV pour L2 et L3 respectivement. Cela peut s'expliquer par l'efficacité d'inhibition la plus élevée de L2 en raison de l'énergie croissante d'HOMO et de l'énergie décroissante de LUMO. Cela concorde bien avec les observations expérimentales suggérant que L2 a l'efficacité d'inhibition la plus élevée que L3. L'écart énergétique ( $\Delta E$ ) représente la réactivité chimique de la molécule inhibitrice vis-à-vis de l'adsorption sur la surface métallique. Une molécule avec un petit écart énergétique est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et est également qualifiée de molécule molle [56-60].

Dans la présente étude, les deux composés ont des faibles valeurs de l'écart d'énergie (4.06 eV et 4.26 eV). L2 a l'écart énergétique le plus faible, ce qui signifie que cette molécule pourrait avoir de meilleures performances en tant qu'inhibiteur de corrosion que la molécule L3. Cela concorde bien avec les résultats expérimentaux indiquant que L2 a l'efficacité d'inhibition la plus élevée par rapport à celle de L3.

L'électronégativité évalue la capacité d'un atome à attirer des électrons. Selon le principe de l'électronégativité de R.T. Sanderson [61], la faible différence d'électronégativité entre le métal et l'inhibiteur croit la réactivité de l'inhibiteur. Ainsi, les composés étudiés ont une électronégativité de 3,51 eV pour L2 et 3,68 eV pour L3. Cela concorde bien avec les résultats expérimentaux indiquant que L2 a la plus grande efficacité d'inhibition que L3. L'efficacité inhibitrice des deux composés suit l'ordre suivant :  $L2 > L3$ .

La mollesse ( $\sigma$ ) et la dureté absolue ( $\eta$ ) sont des propriétés essentielles pour mesurer la stabilité et la réactivité des molécules. Une valeur élevée de la dureté absolue ( $\eta$ ) indique une stabilité élevée et une faible réactivité tandis que la valeur élevée de la mollesse ( $\sigma$ ) montre que la molécule a une forte réactivité [62-65]. Dans la présente étude, l'efficacité inhibitrice des composés L2 et L3 est de **88.84 %** et **79.11 %** respectivement. La faible valeur de la dureté globale (2.03 eV et 2.13 eV) et de la grande valeur de la mollesse (0.49 et 0.47) tableau (V.8) concorde bien avec les résultats expérimentaux indiquant que L2 a l'efficacité d'inhibition la plus élevée.

Ainsi, la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de la molécule d'inhibiteur à l'atome métallique a été calculée en appliquant l'équation (22). Selon la littérature, les molécules inhibitrices ont une forte tendance à donner des électrons au métal, si  $0 < \Delta N < 3.6$  [66, 67] et la valeur élevée de l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) reflète la capacité des molécules inhibitrices d'accepter les électrons. Selon le tableau (V.8), les valeurs de  $\Delta N$  des composés étudiés sont inférieures à 3.6. Ceci suggère la facilité du transfert d'électrons de l'inhibiteur à l'orbitale d vide de la surface métallique.

Un autre paramètre aide à comprendre l'interaction entre les atomes dans la même molécule ou dans des molécules différentes est le moment dipolaire ( $\mu$ ). C'est une mesure de la polarité des liaisons covalentes, qui est associée à la distribution des électrons dans les molécules. Plus le moment dipolaire ( $\mu$ ) de la molécule inhibitrice est supérieur au moment dipolaire de l'eau (1.88 Debye), plus l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique devient forte. L'adsorption des molécules de L2 est plus forte que celle de L3. Ceci est confirmé par les valeurs des moments dipolaires. Le ligand L2 avec la valeur de potentiel chimique électronique élevée a l'efficacité d'inhibition la plus élevée (Tableau V.8) [68, 69].

L'énergie d'ionisation est une description importante de la réactivité chimique des molécules. En conséquence, une énergie d'ionisation élevée signifie une grande stabilité, mais une faible énergie d'ionisation signifie une réactivité élevée des atomes et des molécules [70]. Le tableau V.8 montre que l'énergie d'ionisation la plus faible (5,54 eV) est celle de L2, ce qui indique la grande efficacité d'inhibition de cette molécule. Cela concorde bien avec les résultats

expérimentaux.

### V.5.1.2. Charges de Mulliken

L'analyse des charges atomiques de Mulliken [71] est l'une des analyses de population les plus utilisées pour partitionner une densité électronique ou une fonction d'onde en ordres de liaison et charges sur les noyaux. La charge atomique de Mulliken peut expliquer l'impact du déplacement atomique sur la structure électronique. Elle peut également décrire le transfert de charge dans les réactions chimiques et les processus d'égalisation de l'électronégativité [72, 73]. Dans cette étude, des analyses de charge de Mulliken ont été menées pour décrire les caractéristiques de liaison des composés L2 et L3. Les distributions de charge Mulliken ont été calculées avec les distributions de charge atomique naturelle, à B3LYP en utilisant un ensemble de base 6-311G. Les distributions de charges atomiques Mulliken sont présentées dans les tableaux V.9 et V.10. L'analyse a montré que la plupart des atomes de carbone présentaient des charges négatives, tandis que les atomes de carbone attachés directement aux atomes d'azote chargés positivement, C(41), C(42), C(43), C(44), C(45), C(46), C(47) et C(48) avaient des charges positives en raison d'un transfert de charge des atomes de carbone aux atomes d'azote. Tous les atomes d'hydrogène présentent une charge positive nette connectée au carbone dans le cycle benzénique en raison de leur capacité d'acceptation [74]. De plus, la plupart des charges négatives se trouvent sur les atomes d'azote et d'oxygène en raison de leur capacité à donner et de leur nature à attirer les électrons [75].



**Tableau V.9: Charges atomiques de Mulliken calculées pour L2**

Atomes	Phase gazeuse	Phase aqueuse
	Charge deMulliken	Charge deMulliken
H30	0.315	0.348
N10	-0.454	-0.499
H21	0.332	0.348
O20	-0.531	-0.562
O22	-0.563	-0.567
O29	-0.561	-0.581
C3	0.324	0.318
C4	-0.117	-0.143
C5	0.234	0.232
C6	-0.104	-0.122
C1	-0.102	-0.119
C2	-0.134	-0.145
C27	0.099	0.097
C16	0.340	0.345
C13	0.245	0.234
C11	0.102	0.089
C12	-0.144	-0.157
C14	-0.105	-0.121
C17	-0.132	-0.141
C23	-0.078	-0.091
H28	0.074	0.098
H19	0.090	0.121
H15	0.085	0.106
H24	0.129	0.142
H25	0.119	0.133
H26	0.119	0.133
H31	0.101	0.095
H9	0.079	0.099
H7	0.088	0.106
H8	0.068	0.104
H18	0.086	0.107

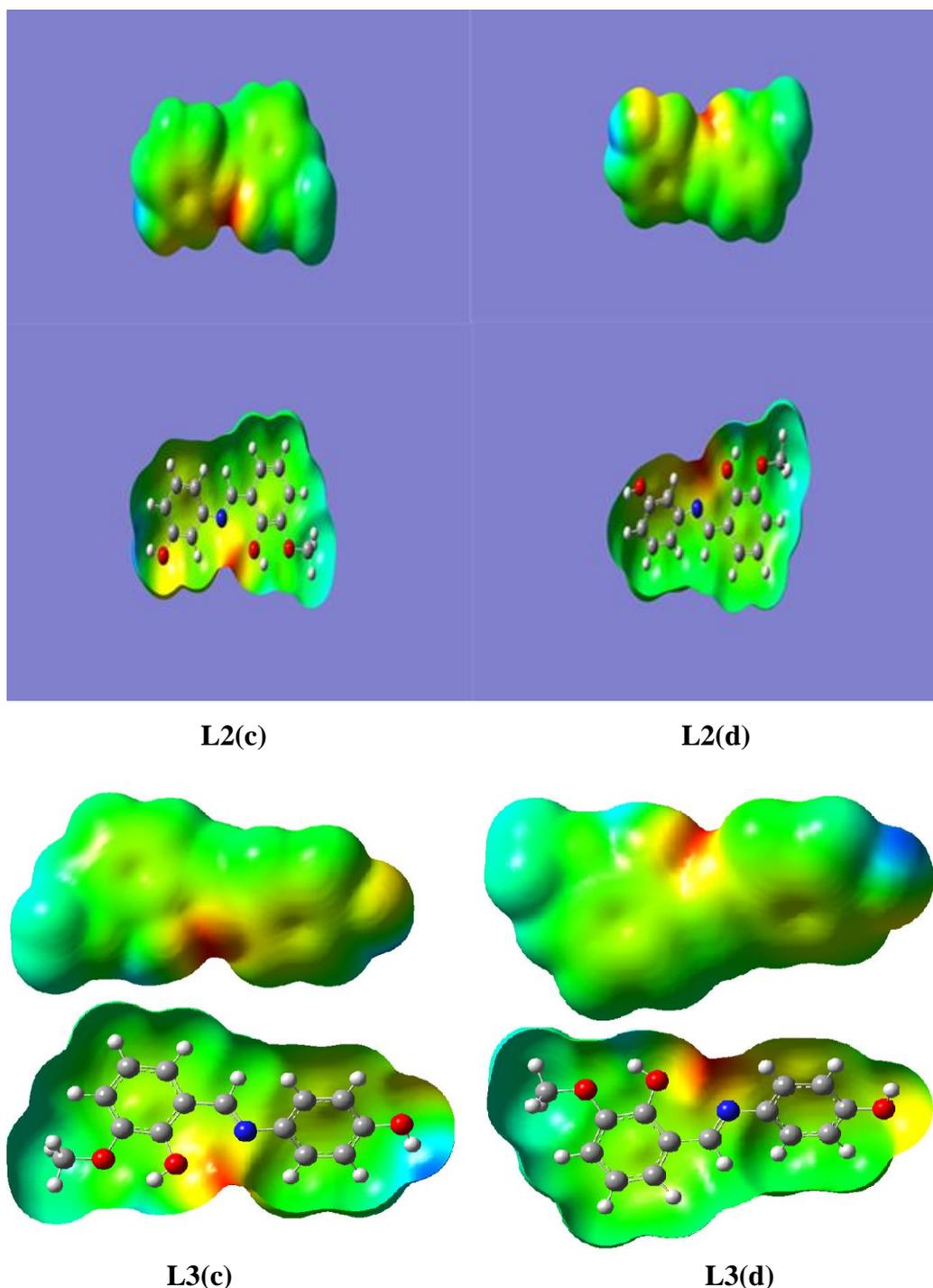
Tableau V.10: Charges atomiques de Mulliken calculées pour L3

Atomes	Phase gazeuse	Phase aqueuse
	Charge deMulliken	Charge deMulliken
H30	0.343	0.316
N10	-0.504	-0.464
H21	0.347	0.331
O20	-0.563	-0.533
O22	-0.567	-0.564
O29	-0.579	-0.561
C3	-0.126	-0.139
C4	-0.121	-0.100
C5	0.232	0.239
C6	-0.118	-0.101
C1	-0.158	-0.116
C2	0.323	0.328
C27	0.090	0.096
C16	0.344	0.339
C13	0.231	0.243
C11	0.091	0.104
C12	-0.159	-0.145
C14	-0.121	-0.105
C17	-0.143	-0.133
C23	-0.091	-0.077
H28	0.094	0.069
H19	0.119	0.089
H15	0.104	0.084
H24	0.142	128
H25	0.133	0.119
H26	0.133	0.119
H31	0.099	0.097
H9	0.1088	0.086
H7	0.109	0.094
H8	0.104	0.073
H18	0.106	0.085

### V.5.1.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP est l'une des méthodes les plus efficaces utilisées pour interpréter les sites réactifs nucléophiles, électrophiles et neutres ; ce processus est effectué selon une échelle de couleurs [76]. Alors que la couleur rouge représente les sites de potentiel électrostatique négatif, la couleur bleue représente les sites de potentiel positif. La couleur verte représente également les régions de potentiel nul [77,78]. La négativité du potentiel électrostatique augmente dans l'ordre suivant : rouge < orange < jaune < vert < bleu [79]. Les groupes électronégatifs sont des régions riches en électrons. La carte du potentiel électrostatique moléculaire des composés L2

et L3 est donnée dans la figure V.23. La surface de densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique indique la présence d'une région de potentiel négatif élevé autour des atomes d'oxygène et d'azote des groupes imine et les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et les atomes d'oxygène des groupes hydroxyle pour L2 et L3. Alors que la région positive de la carte MEP est localisée sur le groupe H-hydroxyle, indiquant qu'il s'agit de sites sensibles à l'attaque nucléophile.

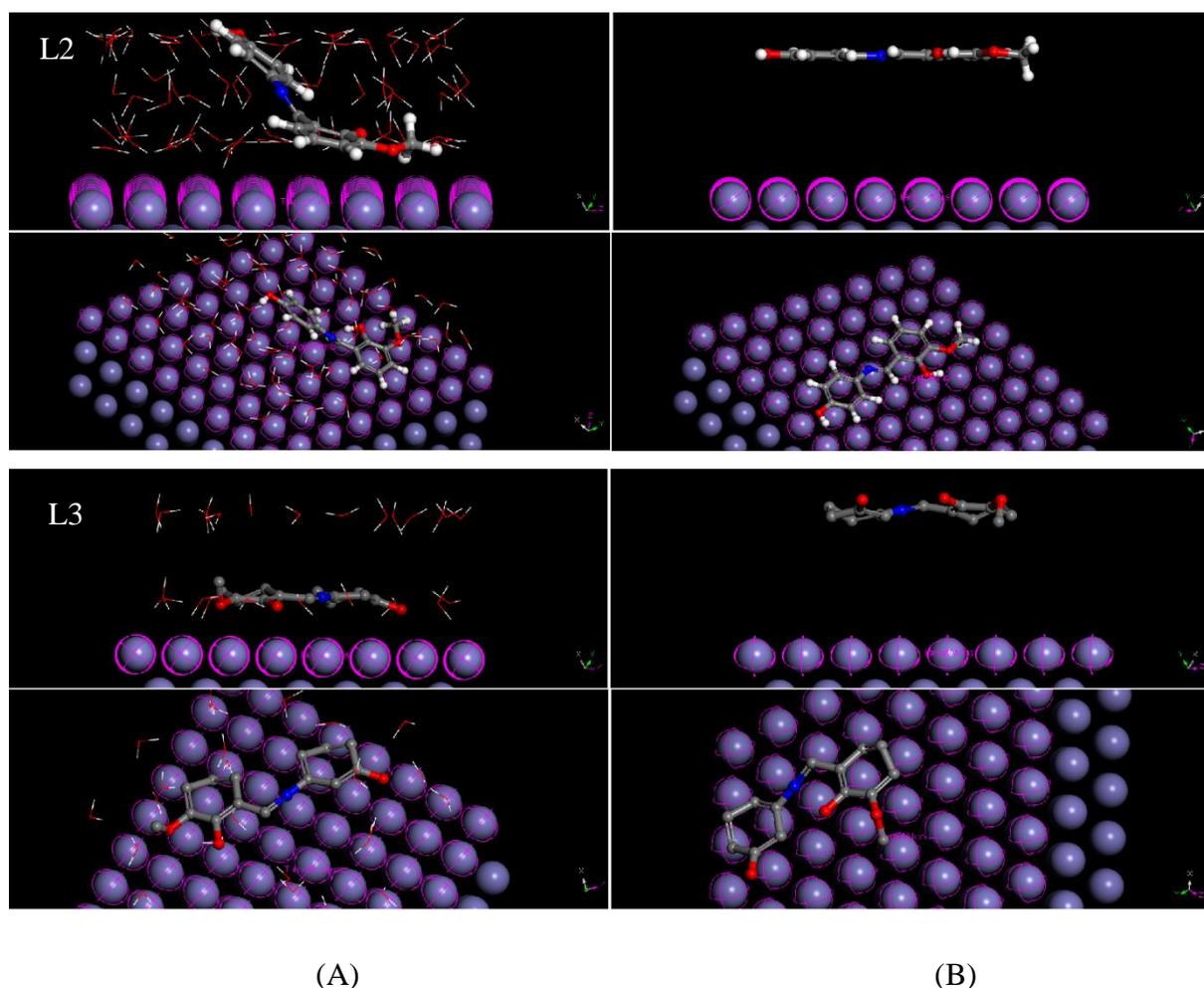


**Figure V.23:** Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L2 et L3 (c) : Vue de face et (d) Vue arrière.

### V.6. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

Afin de comprendre les phénomènes d'inhibition sur la surface de l'acier et d'identifier les emplacements à faible  $E_{ads}$  sur la surface, la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) a été réalisée. Cela a permis d'identifier les sites d'adsorption préférés et la géométrie des composés L2 et L3 [80-82]. Nous avons utilisé la SDM à l'aide du logiciel Matériel Studio. La simulation des molécules selon les systèmes (Inh/Fe (110)) et (Inh/Fe (110)/30 H<sub>2</sub>O) a été réalisée à l'aide du champ de force COMPASS dans une boîte de simulation (39,71× 39,71× 23,10 Å). La figure (V.24) présente les vues de dessus et de profil de la plus stable configuration pour l'adsorption des deux molécules sur la surface Fe (110).

À partir de la figure (V.24), il est déterminé que la meilleure configuration d'adsorption de L2 et L3 sur la surface métallique est lorsque les molécules sont parallèles et se trouvent à proximité de la surface Fe (1 1 0). Cette configuration d'adsorption indique que les inhibiteurs préparés peuvent avoir la capacité de donner et d'accepter des électrons. Le processus de don prendra la direction des molécules inhibitrices vers les orbitales inoccupées du fer. En revanche, le processus d'acceptation se produira par liaison arrière et prendra la direction opposée des orbitales d du fer vers les molécules inhibitrices. Les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface du fer Fe (110) à l'état gazeux et à l'état liquide de manière parallèle peuvent aider à assurer la couverture d'une surface maximale du métal corrodé. La présence de plusieurs sites actifs tels que les électrons non liants présents sur les atomes d'azote et les groupes methoxy et hydroxy des molécules inhibitrices augmentent la tendance de ces composés à donner leurs électrons aux orbitales d vacantes des atomes de fer et produire des interactions fortes entre les molécules inhibitrices et les atomes de fer en formant un film protecteur sur la surface métallique [83].



**Figure V.24:** Configurations d'équilibre d'adsorption des molécules étudiées L2 et L3 sur la surface Fe (110) (A) vue de profil (B) vue de dessus en absence et en présence d'H<sub>2</sub>O

Le tableau (V.9) montre l'énergie totale qui est définie comme la somme de l'énergie d'adsorption rigide et de l'énergie de déformation. L'énergie d'adsorption est due à l'énergie libérée au cours de l'adsorption des composants relaxés adsorbés sur le substrat. L'énergie de déformation implique également que l'énergie d'adsorption concerne l'énergie libérée lorsque l'adsorption des molécules d'adsorbat relâchées est adsorbée sur la surface métallique. De plus, l'énergie d'adsorption rigide implique le même principe pour l'énergie d'adsorption. La différence entre les énergies de déformation et de rigidité fait référence à l'énergie émise (demandée) lorsque les molécules d'adsorbat non relâchées sont adsorbées sur la surface métallique.

L'énergie de la configuration substrat-adsorbat ( $dE_{\text{ads}}/dN_i$ ) représente généralement l'élimination d'un composant d'adsorbat de la configuration d'adsorbat métallique. En général, plus la valeur de ( $dE_{\text{ads}}/dN_i$ ) est négative, plus l'interaction entre l'inhibiteur et le composant

métallique est forte. En général, il a également été constaté que si les substituants d'addition tels que le groupe fonctionnel présent dans les molécules inhibitrices, son énergie d'adsorption et la valeur de  $(dE_{ads}/dN_i)$  sont plus négatives, alors son efficacité d'adsorption est plus grande. [84-86]. Le processus d'adsorption entre les molécules et la surface métallique est spontané, comme l'indiquent les valeurs négatives de  $E_{ads}$  tandis que les valeurs faibles de l'énergie totale reflètent la stabilité des molécules [87, 88]. Il ressort clairement que l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) et l'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) augmentent en passant de l'état gazeux à l'état liquide tandis que l'énergie de déformation ( $E_{def}$ ) diminue. Comme le montre le tableau V.11, des énergies de liaison ou d'adsorption plus élevées impliquent une plus grande capacité de liaison de l'inhibiteur et donc une efficacité inhibitrice plus élevée [89]. L2 donne l'énergie d'adsorption maximale trouvée pendant le processus de simulation. Des valeurs élevées d'énergie d'adsorption indiquent que L2 est l'inhibiteur le plus efficace. Par conséquent, les composés étudiés sont susceptibles de s'adsorber sur la surface du fer pour former des couches d'adsorption stables et protéger le fer contre la corrosion. Les valeurs négatives élevées de l'énergie d'adsorption indiquent une interaction plus forte entre une molécule de Fe (110). Les énergies de liaison ainsi que l'énergie d'adsorption augmentent dans l'ordre  $L2 > L3$  qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales de l'efficacité de l'inhibition [90-93].

**Tableau V.11.** Valeurs des énergies calculées par la SDM pour l'adsorption de L2 et L3 sur Fe (100) (kcal / mol) en absence et en présence d'eau.

Système	inh/Fe(110)gaz		inh/Fe(110)/H <sub>2</sub> O	
	L2	L3	L2	L3
Energie totale	-106.32	-141	-382	-1244
Energie d'adsorption	-828	-110	-615	-1899
Energie Rigid adsorption	-113	-312	-394	-1330
Energie de déformation	-715	-1.97	-221	-569
$dE_{ad}/dN_i$	-828	-110	-275	-395
$dE_{ad}/dN_i(\text{eau})$	-	-	-14.1	-19.46

Selon la littérature [94-96], une distance de liaison de 3,5 Å signifie une liaison chimique forte entre les atomes en interaction des molécules inhibitrices et les atomes de surface métallique. Tandis qu'une distance de liaison supérieure à 3,5 Å indique une interaction de type van der Waals se produisant entre les atomes concernés. Le tableau (V.12) montre que toutes les distances de liaisons de L2 sont inférieures à 3,5 Å. Cela indique qu'une forte liaison chimique s'est formée entre les hétéroatomes de la molécule inhibitrice et les atomes de Fer. Ces résultats confirment la chimisorption du composé L2. Par contre, on observe que le composé L3 contient des distances de liaison inférieures à 3,5 (Fe---O22, Fe---O20) qui est

confirmé que la formation de liaison chimique a lieu entre les hétéroatomes des molécules inhibitrices et les atomes de surface de fer, et d'autres supérieures à 3,5 (Fe---O29, Fe---N14) ce qui signifie que la capacité de ces sites atomiques à être protonés dans le milieu étudié, et donc, qu'une interaction physique peut être facilement créée. Ce qui confirme que le composé L3 suggère un mécanisme de physisorption [97-99].

**Tableau V.12:** Distance entre les hétéroatomes des deux composés L2 et L3 et les atomes de fer sur le plan (1 1 0).

Composés	Système	Distance (Å) inh/Fe/H <sub>2</sub> O
L2	Fe---O22	2.3
	Fe---O20	2.3
	Fe---O29	2.3
	Fe---N10	2.5
L3	Fe---O22	2.3
	Fe---O20	2.5
	Fe---O29	7
	Fe---N14	4.5

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

Il ressort de l'ensemble de tous les résultats obtenus qui montrent une excellente cohérence que les taux d'inhibition des composés L2 et L3 sont élevés et très proches. La structure des molécules L2 et L3, notamment la position du groupement hydroxyle, affecte le comportement à la corrosion de l'acier étudié en présence de ces deux composés. Les bases de Schiff dérivées de l'aminophénol ou du 2- hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde sont de très bons inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé.

### V.7. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs dépend en grande partie de l'adsorption des molécules sur la surface métallique, ce qui peut être attribué à des facteurs tels que la structure chimique des molécules étudiées [100, 101].

Dans les structures en béton, qui présentent souvent un environnement alcalin, les barres d'acier subissent spontanément la formation d'un film passif mince et compact. Ce film passif, principalement composé d'oxydes de fer, fonctionne comme une barrière protectrice, empêchant efficacement l'interaction directe entre les barres d'acier et les milieux agressifs tels que O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et autres présents dans l'environnement environnant. Cependant, lorsque les barres d'acier sont exposées à ces environnements agressifs, une cellule électrochimique est initiée, comprenant une région anodique et une région cathodique :

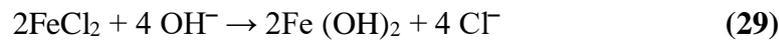
- Réaction anodique :



- Réaction cathodique



Dans un environnement riche en chlorure, le  $\text{Cl}^-$  peut pénétrer dans la matrice du béton, provoquant ainsi une réaction chimique avec le film passif présent sur la surface de la barre d'acier [102].



L'introduction de  $\text{Cl}^-$  perturbe la stabilité du film passif, conduisant ainsi à l'exposition du substrat en acier sous-jacent. Ces réactions électrochimiques déclenchent un processus de corrosion dans les barres d'acier. Il est important de noter que la corrosion présente un processus d'autopropagation, dans lequel sa progression tend à s'accélérer au fil du temps. Les oxydes de fer présents sur la surface de l'acier présentent une forte affinité pour le  $\text{Cl}^-$ . Cette affinité sert à augmenter le processus de corrosion, aboutissant à une exposition accrue de la barre d'acier et à une vitesse de corrosion accrue. Cette corrosion progressive aboutit finalement à la détérioration de la structure en béton armé. D'après les résultats obtenus, il est évident que les composés L2 et L3 présentent une inhibition efficace de la corrosion des barres d'acier. Les structures moléculaires des deux composés étudiés facilitent le processus d'adsorption et l'établissement conséquent d'un film d'adsorption sur la surface de la barre d'acier. Le mécanisme d'adsorption des composés L2 et L3 sur la surface de l'acier dans un environnement corrosif est illustré sur la figure V.25. Il est connu que la constante diélectrique des molécules organiques est inférieure à celle de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Cl}^-$ . En conséquence, les molécules L2 et L3 sont capables de s'adsorber sur la surface de l'acier, déplaçant l'eau et les chlorures précédemment adsorbés. Le mécanisme d'adsorption des molécules L2 et L3 peut se présenter sous les formes suivantes :

### 1) Physisorption

Du point de vue de la densité de charge moléculaire, les composés L2 et L3 présentent une concentration prédominante de nuage d'électrons de valence autour de ses hétéroatomes (N et

O) et de ses doubles liaisons conjuguées. Cette caractéristique moléculaire contribue à un phénomène d'adsorption électrostatique robuste à la surface de la barre d'acier. De plus, la présence de grandes liaisons  $\pi$  dans le cycle benzénique de L2 et L3 facilite aussi l'adsorption polaire des molécules sur la surface de l'acier [103]. Par conséquent, un film absorbant composé de molécules de L2 et L3 se forme sur la surface de l'acier, améliorant la qualité du film passif.

## 2) Chemisorption

Les structures des composés L2 et L3 possèdent de nombreux électrons à paire isolée capables de donner des électrons à l'orbitale d vide des atomes de Fe. Cela conduit à la formation de complexes donneur-récepteur. De plus, les parties aromatiques peuvent donner et accepter des électrons des atomes de fer, améliorant ainsi le processus de chimisorption. L'adsorption chimique des molécules L2 et L3 entraîne la formation d'un complexe insoluble à la surface de film passif. Par conséquent, la présence de molécules L2 et L3 facilite le développement d'un film plus épais et plus intégré sur la surface de l'acier.

En résumé, les molécules L2 et L3 peuvent présenter à la fois une liaison par physisorption et par chimisorption avec la surface de l'acier. Les molécules L2 et L3, ainsi que les complexes formés, créent une barrière protectrice sur la surface de l'acier. Cette barrière empêche efficacement la pénétration de milieux corrosifs tels que  $O_2$ ,  $Cl^-$  et  $H_2O$ , empêchant ainsi la réaction cathodique (décrite dans l'équation (27)). Dans cet état, l'affinité des ions Fe envers  $Cl^-$  est réduite [104]. En conséquence, la pénétration de  $Cl^-$  devient plus difficile, ralentissant ainsi la vitesse de réaction de dissolution du fer déclenchée par  $Cl^-$  [105]. En d'autres termes, la réaction anodique décrite dans l'équation (26) est atténuée.

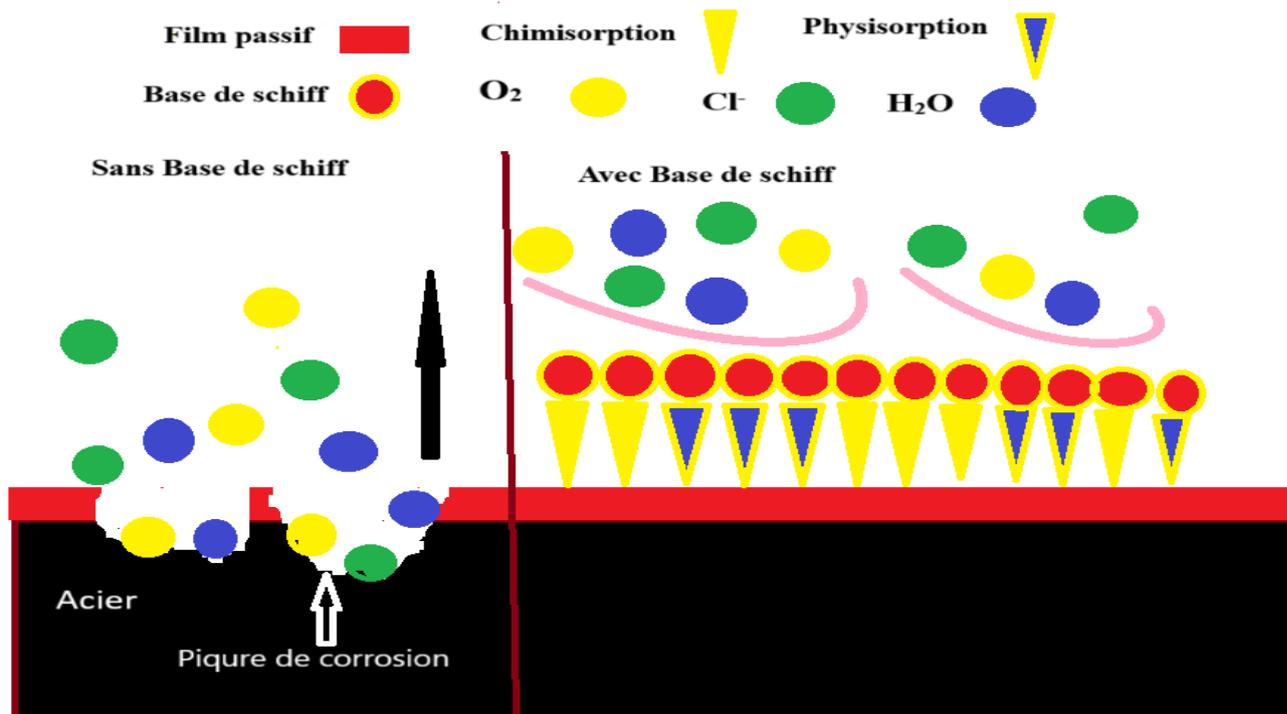


Figure V.25 : Mécanisme d'inhibition de la corrosion de L2 et L3

**0Références bibliographiques**

[1] R. Haldhar, D. Prasad, N. Bhardwaj. Extraction and experimental studies of Citrus aurantifolia as an economical and green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *J. Adhes. Sci.* 33(11) (2019) 1169-1183.

<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1585030>.

[2] M. El Faydy, B. Lakhrissi, A. Guenbour, S. Kaya, F. Bentiss, I. Warad, A. Zarrouk. In situ synthesis, electrochemical, surface morphological, UV-visible, DFT and Monte Carlo simulations of novel 5-substituted-8-hydroxyquinoline for corrosion protection of carbon steel in a hydrochloric acid solution. *J. Mol. Liq.* 280 (2019). 341-359.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.105>.

[3] Q.A. Yousif, A.A. Nazeer, Z. Fadel, L.A. Al-Hajji, K. Shalabi. Design of New Ecofriendly Schiff Base Inhibitors for Carbon Steel Corrosion Protection in Acidic Solutions: Electrochemical, Surface, and Theoretical Studies. *ACS omega.* 9(12) (2024) 14153-14173.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09688>

[4] M. Mobin, R. Aslam, R. Salim, S. Kaya. An investigation on the synthesis, characterization and anti-corrosion properties of choline based ionic liquids as novel and environmentally friendly inhibitors for mild steel corrosion in 5% HCl. *J. Colloid Interface Sci.* 620 (2022) 293-312.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.036>.

[5] A. Radi, B. El Mahi, A. Aouniti, M. El Massoudi, S. Radi, M. Kaddouri, T. Chelfi, A. Jmiai, A. El Asri, B. Hammouti, I. Warad, A. Guenbour, A. Zarrouk. Mitigation effect of novel bipyrazole ligand and its copper complex on the corrosion behavior of steel in HCl: Combined experimental and computational studies. *Chem. Phys. Lett.* 795 (2022) 1-46.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139532>

[6] T. Kalyn, L. Poberezhny, P. Popovych, Y. Rudiak, O. Korol, L. Poberezhna. Evaluation of the green inhibitor effect on the corrosion of pipeline steel in NS4 medium *Procedia Struct. Integr.* 36 (2022) 313-317.

<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.01.040>

[7] M. Chafiq, A. Chaouiki, M.R. Albayati, H. Lgaz, R. Salghi, S.K. AbdelRaheem, I.H. Ali, I.M. Chung. Unveiled understanding on corrosion inhibition mechanisms of hydrazone derivatives based on naproxen for mild steel in HCl: A joint experimental/theoretical study. *J. Mol. Liq.* 320 (2020) 1-71.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114442>

[8] A.O. James, N.B. Iroha. New green inhibitor of *Olax subscorpioidea* root for J55 carbon steel corrosion in 15% HCl: theoretical, electrochemical, and surface morphological investigation. *Emerg. Mater.* 5(4) (2022) 1119-1131.

<https://doi.org/10.1007/s42247-021-00161-1>

[9] N.B. Iroha, O. Akaranta. Experimental and surface morphological study of corrosion inhibition of N80 carbon steel in HCl stimulated acidizing solution using gum exudate from *Terminalia Mentaly*. *SN Appl. Sci.* 2(9) (2020). 1-11.

<https://doi.org/10.1007/s42452-020-03296-8>

[10] X. Zhang, W. Li, X. Zuo, B. Tan, C. Xu, S. Zhang. Investigating the inhibitive effect of *Davidia involucrata* leaf extract as a biological eco-friendly inhibitor for copper in acidic medium. *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 1-13.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115214>

[11] M. En-Nyly, S. Skal, Y. El aoufir, H. Lgaz, Raihana J. Adnin, Awad A. Alrashdi, A. Bellaouchou, M.R. Al-Hadeethi, O. Benali, T. Guedira, H-S. Lee, S. Kaya, S.M. Ibrahim. Performance evaluation and assessment of the corrosion inhibition mechanism of carbon steel in HCl medium by a new hydrazone compound: Insights from experimental, DFT and first-principles DFT simulations. *Arab. J. Chem.* 16(6) 2023 1-39.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104711>.

[12] M.M. Motawea. Electrochemical behavior and theoretical studies of arylazo (1-naphthyl-2-cyanoacetamide) derivatives as new corrosion inhibitors for Inconel 800 in chloride solution. *Sci. Rep.* 14(6) (2024) 1-26.

<https://doi.org/10.1038/s41598-024-62795-5>.

[13] R.S. Abdel Hameed. Schiff 'bases as corrosion inhibitor for aluminum alloy in hydrochloric acid medium. (TSD). 56(3) (2019) 209-215.

<https://doi.org/10.3139/113.110622>

[14] C.U. Dueke-Eze, N.A. Madueke, N.B. Iroha, N.J. Maduelosi, L.A. Nnanna, V.C. Anadebe. A.A. Chokor. Adsorption and inhibition study of N-(5-methoxy-2-hydroxybenzylidene) isonicotinohydrazide Schiff base on copper corrosion in 3.5% NaCl. *Egypt. J. Pet.* 31(2) (2022) 31-37.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.05.001>

[15] M.S. Al-Sharif. 2,4-dihydroxybenzaldehyde based Schiff base derivatives as an effective corrosion inhibitor for steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 18(12) 2023 1-35.

<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100384>

- [16] A. Moschona, N. Plesu, G. Mezei, A.G. Thomas, K.D. Demadis. Corrosion protection of carbon steel by tetraphosphonates of systematically different molecular size. *Corros. Sci.* 145 (2018) 135-150.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.021>
- [17] A.K. Singh, S. Mohapatra, B. Pani. Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study. *J. Ind. Eng. Chem.* 33(2016) 288-297.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.014>.
- [18] J. Aslam, R. Aslam, I.H. Lone, N.R.E. Radwan, M. Mobin, A. Aslam, M. Parveen, A.A Al-Freedi. A.A. Alzulaibani. Inhibitory effect of 2-Nitroacridone on corrosion of low carbon steel in 1 M HCl solution: An experimental and theoretical approach. *J. Mater. Res. Technol.* 9 (3) (2020) 4061-4075.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.033>
- [19] K.C. Emregül, O. Atakol. Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 373-379.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.11.008>.
- [20] N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev. The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 1. Methods for obtaining adsorption isotherms. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11(4) (2022) 1716-1723.  
<https://doi:10.17675/2305-6894-2022-11-4-20>
- [21] L. Huang, Q. Zhao, H.J. Li, J.Y. Wang, X.Y. Wang, Y.C. Wu. Investigation of adsorption and corrosion inhibition property of Hyperoside as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in HCl medium. *J. Mol. Liq.* 364 (2022) 1-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120009>
- [22] S. Shadi, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A.H.J. Mofidabadi. Experimental and computational exploration of synergistic effect of Laurus Nobilis extract: zinc cation on mild steel corrosion inhibition in saline solution. *J. Mol. Liq.* 385 (2023) 1-22.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122424>,
- [23] C.G. Vaszilcsin, M.V. Putz, A. Kellenberger. M.L. Dan. On the evaluation of metal-corrosion inhibitor interactions by adsorption isotherms. *J. Mol. Struct.* 1286 (2023) 1-35.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135643>, *J. Mol. Struct.*
- [24] Ş Parlayıcı, A Aras. Synthesis of a novel green biopolymer-based composites beads for removal of methylene blue from aquatic medium: isotherm, thermodynamic and kinetic investigation. *Polym. Bull.* 81(7) (2024) 6603-6640.

<https://doi.org/10.1007/s00289-024-05164-6>.

[25] H. Elmsellem, A. Aouniti, Y. Toubi, H. Steli, M. Elazzouzi, S. Radi, B. Elmahi, Y. ElOuadi, A. Chetouani, B. Hammouti. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by new synthesized Schiff Base. *Der Pharma Chem.* 7(7) (2015) 353-364.

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

[26] P.C. Okafora, Y. Zheng. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corros. Sci.* 51 (2009) 850-859. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.027>

[27] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh. A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous *Citrullus lanatus* fruit (CLF) extract. *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 603-624

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

[28] K.H. Chu, B.C. Tan. Is the Frumkin (Fowler–Guggenheim) adsorption isotherm a two-or three-parameter equation. *J. Colloid Interface Sci.* 45 (2021) 1-19.

<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100519>

[29] K. Chkirate, K. Azgaou, H. Elmsellem, B. El Ibrahimi, N.K. Sebbar, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, E.M. Essassi. Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl) methyl] benzimidazole against carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 1-12.

<https://doi: 10.1016/j.molliq.2020.114750>

[30] C.U. Dueke-Eze, N.A. Madueke, N.B Iroha, N.J. Maduelosi, L.A. Nnanna, V.C. Anadebe, A. C. Augustine. Adsorption and inhibition study of N-(5-methoxy-2-hydroxybenzylidene) isonicotinohydrazide Schiff base on copper corrosion in 3.5% NaCl. *Egypt. J. Pet.* 31(2) (2022) 31-37.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.05.001>.

[31] I.A. Alkadir Aziz, I.A. Annon, M.H. Abdulkareem, M.M. Hanoon, M.H. Alkaabi, L.M. Shaker, M.S. Takriff. Insights into corrosion inhibition behavior of a 5-mercapto-1, 2, 4-triazole derivative for mild steel in hydrochloric acid solution: experimental and DFT studies. *Lubricants.* 9(12) (2021) 1-14.

<https://doi.org/10.3390/lubricants9120122>.

[32] A.B. Radwan, M.H. Sliem, N.S. Yusuf, N.A. Alnuaimi, A.M. Abdullah. Enhancing the corrosion resistance of reinforcing steel under aggressive operational conditions using behentrimonium chloride. *Sci. Rep.* 9(1) (2019) 1-13.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-54669-y>

[33] A. Al-Amiery, N.A. Betti, L.M. Shaker. Exploring the effectiveness of 3-chloro-4-morpholin-4-yl-1,2,5-thiadiazole as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution: Experimental and DFT analysis. *Results Eng.* 24 (2024) 1-31.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103014>

[34] H.M. Abd El-Lateef, A.H. Tantawy. Synthesis and evaluation of novel series of Schiff base cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic/chloride media: experimental and theoretical investigations. *RSC advances.* 6(11) (2016) 8681-8700.

<https://doi: 10.1039/C5RA21626E>

[35] L.M. Shaker, A.A. Al-Amiery, M.A.I Al-Hamid, W.K. Al-Azzawi. Understanding the mechanism of organic corrosion inhibitors through density functional theory. *KOM.* 68(1) (2024) 9-21.

<https://doi: 10.2478/kom-2024-0002>

[36] H.M.A. El-Lateef, A.R. El-Sayed, H.S. Mohran, H.A.S. Shilkamy. Corrosion inhibition and adsorption behavior of phytic acid on Pb and Pb-In alloy surfaces in acidic chloride solution. *Int. J. Ind. Chem.* 10(1) (2019) 31-47.

<https://doi.org/10.1007/s40090-019-0169-4>

[37] A Samide, A Dobrițescu, C Tigae, CI Spînu, B Oprea. Experimental and computational study on inhibitory effect and adsorption properties of n-acetylcysteine amino acid in acid environment. *Mol.* 28(19) (2023) 1-36.

<https://doi.org/10.3390/molecules28196799>

[38] M Larouj, H Lgaz, H Serrar, H Zarrok, H Bourazmi, A Zarrouk, A Elmidaoui, A Guenbour, H. Oudda. Adsorption properties and inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by ethyl 3-hydroxy-8-methyl-4-oxo-6-phenyl-2-(p-toly)-4, 6-dihydropyrimido [2, 1-b][1, 3] thiazine-7-carboxylate. *J. Mater. Environ. Sci.* 6(11) (2015) 3251-3267.

[https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6/vol6\\_N11/374-JMES-1797-2015-](https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6/vol6_N11/374-JMES-1797-2015-)

[Larouj.pdf](#)

[39] V. Konovalova. The effect of temperature on the corrosion rate of iron-carbon alloys. *Mater. Today.* 38(4) (2021) 1326-1329.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.094>.

[40] W.K. Al-Azzawi, S.M. Salih, A.F. Hamood, R.K. AlAzzawi, M.H. Kzar, H.N. Jawoosh, L.M Shaker, A. Al-Amiery, A. Kadhum, W. Isahak, M. Takriff. Adsorption and theoretical investigations of a Schiff base for corrosion inhibition of mild steel in an acidic environment.

International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. nt. J. Corros. Scale Inhib. 11(3) (2022) 1063-1082.

<https://doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-10>

[41] B.S. Mahdi, M.K. Abbass, M.K. Mohsin, W.K. Al-Azzawi, M.M. Hanoon, M.H.H. Al-Kaabi, L.M. Shaker. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Environment Using Terephthaldehyde Based on Schiff Base: Gravimetric, Thermodynamic, and Computational Studies. Mol. 27(15) (2022) 1-31.

<https://doi.org/10.3390/molecules27154857>

[42] A.A. Al-Amiery, W.K Al-Azzawi, W.N.R.W Isahak. Isatin Schiff base is an effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution: gravimetric, electrochemical, and computational investigation. Sci. Rep. 12(1) (2022) 1-18.

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-22611-4>

[43] B.M. Prasanna, B.M. Praveen, N. Hebbar, M.K. Pavithra, T.S. Manjunatha, R.S. Malladi. Theoretical and experimental approach of inhibition effect by sulfamethoxazole on mild steel corrosion in 1M HCl. SIA. 50(8) (2018) 779-789.

<https://doi.org/10.1002/sia.6457>

[44] M. Cui, Y. Yu, Y. Zheng. Effective Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid by Dopamine-Produced Carbon Dots. Polym.;13(12) (2021) 1-16.

<https://doi: 10.3390/polym13121923>

[45] N. Betti, A.A. Al-Amiery, W.K. Al-Azzawi, W.N.R.W. Isahak. Corrosion inhibition properties of schiff base derivative against mild steel in HCl environment complemented with DFT investigations. Sci. Rep. 13(1) (2023) 1-17.

<https://doi.org/10.1038/s41598-023-36064-w>

[46] A Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. Corros. Sci. 53(9) (2011) 2902-2913.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>

[47] Z. Aribou, M. Ouakki, F. El Hajri, E. Ech-Chihbi, I. Saber, Z. Benzekri, M.E. Touhami,.. Comprehensive assessment of the corrosion inhibition properties of quinazoline derivatives on mild steel in 1.0 M HCl solution: An electrochemical, surface analysis, and computational study. Int. J. Electrochem. Sci. 19(11) (2024) 1-27.

<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100788>

[48] E. Ech-Chihbi, F. El Hajjaji, A Titi, M. Messali, S. Kaya, G. Serdaroğlu, B. Hammouti, M. Taleb.. Towards understanding the corrosion inhibition mechanism of green imidazolium-

based ionic liquids for mild steel protection in acidic environments. *Indones. J. Sci. Techno.* 9(2) (2024) 395-420.

<https://doi.org/10.17509/ijost.v9i2.68764>

[49] R.T. Loto. Surface coverage and corrosion inhibition effect of *Rosmarinus officinalis* and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions. *Results Phys.* 8 (2018) 172-179.

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.003>

[50] A.A. Muhammad, N.A. Thomas, S.A. Minjibir, N.U. Shehu, F. Iorhuna. Exploring the Inhibition Potential of Carbamodithionic acid on Fe (111) Surface: A Theoretical Study. *J. Eng. Ind. Res.* 4(4) (2024) 201-210.

<https://doi.org/10.48309/jeires.2023.4.2>

[51] S.K. Parida, D. Behera, S. Sahu. A computational quantum chemical and polarizability calculations of liquid crystal 4-cyano-4-pentylbiphenyl with water molecule (H<sub>2</sub>O). *J. Mol. Struct.* 1227 (2021). 129568-129572.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129568>

[52] J.D. Dunitz, Accurate molecular structures, their determination and importance (IUCr Monograph on Crystallography No. 1). *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* 49(1) (1993) 145-146.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0108768192009522>

[53] M. Hrimla, Y. Achour, L. Bahsis, M.R. Laamari, H. Anane, M. Julve, S.E. Stiriba. Systematic investigation of the adsorption and inhibition properties of a new clickable 1, 2, 3-triazole compound for mild steel in 1 M HCl medium. *Chemistry Select.* 6(45) (2021) 12895-12913.

<https://doi.org/10.1002/slct.202102871>

[54] A Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, H. Mesmari. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4, 4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *J. Mol. Struct.* 969(1-3) (2010) 233-237.

<https://doi:10.1016/j.molstruc.2010.02.051>

[55] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev. A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution. *Electrochim. Acta.* 53(28) (2008) 8287-8297.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.061>

[56] K.M. Zohdyn. Surface protection of carbon steel in acidic solution using ethylenediaminetetraacetic disodium salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(1) (2015) 414-431

[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05002-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05002-2)

[57] R Hasanov, M. Sadıkođlu, S. Bilgiç. Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Appl. Surf. Sci.* 253(8) (2007) 3913-3921.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.025>.

[58] M.A Amin, K.F. Khaled, S.A Fadi-Allah. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions—experimental and theoretical studies. *Corros. Sci.* 52(1) (2010) 140-151.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.055>

[59] K. Shashirekha, S. Aithal, B.M. Praveen, M.K. Pavithra, A.M. Guruprasad, B.K. Devendra, R. Manohar. Rathod. Experimental, electrochemical and DFT simulation studies of a novel Schiff base derivative as an efficient mild steel corrosion inhibitor in acidic environments. *Results Surf. Interfaces.* 16 (2024) 1-32.

<https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100246>

[60] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, Y. Chen, R. Wan. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1, 3, 4-thiadiazole. *Corros. Sci.* 52(1) (2010) 242-249.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.010>

[61] P. Geerlings, F. De Proft. Chemical reactivity as described by quantum chemical methods. *J. Mol. Sci.* 3(4) (2002) 276-309.

<https://doi.org/10.3390/i3040276>

[62] M. Khalid, M.U. Khan, N. Azhar, M.N Arshad, A.M. Asiri, A.A.C. Braga, M.N. Akhtar. Exploration of nonlinear optical enhancement and interesting optical behavior with pyrene moiety as the conjugated donor and efficient modification in acceptor moieties. *Opt. Quantum Electron.* 54(7) (2022) 1-29.

<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-833929/v1>

[63] P.K. Chattaraj, D.R. Roy. Update 1 of: electrophilicity index. *Chem. Rev.* 107(9) (2007) 2065-2091.

<https://doi: 10.1021/cr040109f>

[64] H. Zarrok, S.S. Al-Deyab, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, H. Oudda, F. Bentiss. Thermodynamic characterisation and density functional theory investigation of 1, 1', 5, 5'-Tetramethyl-1H, 1'H-3, 3'-bipyrazole as corrosion inhibitor of C38 steel corrosion in HCl. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(5) (2012) 4047-4063.

[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19519-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19519-8)

[65] W.J. Mortier, K. Van Genechten, J. Gasteiger. Electronegativity equalization: application and parametrization. *J. Am. Chem. Soc.* 107(4) (1985) 829-835.

<https://doi: 10.1021/ja00290a017>.

[66] M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M.A. Elnga. Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 959(1-3) (2010) 66-74.

<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.08.008>.

[67] S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee. Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor. *Physica E.* 66 (2015) 332-341.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.035>

[68] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 20 (4) (1952) 722-725.

<https://doi.org/10.1063/1.1700523>

[69] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab. Corrosion inhibitors: Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives. *J. Electrochim. Acta.* 51(19) (2006) 3957-3968.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.010>

[70] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy. Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium. *J. Mol. Sci.* 11(6) (2010) 2473-2498.

<https://doi:10.3390/ijms11062473>

[71] Z.S. Şahin, H. Şenöz, H. Tezcan, O. Büyükgüngör. Synthesis spectral analysis, structural elucidation and quantum chemical studies of (E)-methyl-4-[(2-phenylhydrazono)methyl]benzoate. *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 143 (2015) 91-100.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.032>

[72] M.A.M. El-Mansy. Quantum chemical studies on structural, vibrational, nonlinear optical properties and chemical reactivity of indigo carmine dye. *Spectrochim Acta - A Mol. Biomol. Spectrosc.* 183 (2017) 284-290.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.047>

[73] G.E. Sheela, D. Manimaran, I.H. Joe, S. Rahim, V.B. Jothy. Structure and nonlinear optical property analysis of l-Methioninium Oxalate: A DFT approach. *Spectrochim. Acta - A Mol Biomol. Spectrosc.* 143 (2015) 40-48.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.038>.

[74] T.A. Fayed, M. Gaber, M.N. El-Nahass, H.A. Diab, M.M. El-Gamil. Synthesis, Structural characterization, thermal, molecular modeling and biological studies of chalcone and Cr(III), Mn(II), Cu(II) Zn(II) and Cd(II) chelates. *J. Mol. Struct.* 1221 (2020) 128742-128755.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128742>

[75] I.M. Soliman, M.M. El-Nahass, K.M. Eid. Vibrational spectroscopic analysis of aluminum phthalocyanine chloride. Experimental and DFT study. *Phys. B. Condens. Matter.* 491 (2016) 98–103.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.03.023>

[76] S. Kumar, A. Radha, M. Kour, R. Kumar, A. Chouaih. DFT studies of disubstituted diphenyldithiophosphates of nickel(II): Structural and some spectral parameters. *J. Mol. Struct.* 1185 (2019) 212-218.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.105>

[77] B. Khan, M. Khalid, M.R. Shah, M.N. Tahir, H.M. Asif, H.A.R. Aliabad, A. Hussain. Synthetic, spectroscopic, SC-XRD and nonlinear optical analysis of potent hydrazide derivatives: A comparative experimental and DFT/ TD-DFT exploration. *J. Mol. Struct.* 1200 (2020) 1-11.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruct.2019.127140>

[78] R.T. Ulahannan, V. Kannan, V. Vidya, K. Sreekumar. Synthesis and DFT studies of the structure—NLO activity evaluation of 2-(4-methoxyphenyl)-1,4,5-triphenyl-2,5-dihydro-1H-imidazole. *J. Mol. Struct.* 1199 (2020) 1-7.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127004>

[79] S. Celik, M. Alp, S. Yurdakul. A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 3-pyridyl methyl ketone. *Spectrosc. Lett.* 53(4) (2020) 234-248.

<https://doi.org/10.1080/00387010.2020.1734840>

[80] Q.A. Yousif, Z. Fadel, A.M. Abuelela, E.H. Alosaimi, S. Melhi, M.A. Bedair. Insight into the corrosion mitigation performance of three novel benzimidazole derivatives of amino acids for carbon steel (X56) in 1 M HCl solution. *RSC advances.* 13(19) (2023) 13094-13119.

<https://doi.org/10.1039/d3ra01837g>

[81] M.A. Abbas, E.I. Arafa, M.A. Bedair, A.S. Ismail, O.E. El-Azabawy, S.A. Baker, H.I. Al-Shafey. Synthesis, characterization, thermodynamic analysis and quantum chemical approach of branched N, N'-bis (p-hydroxybenzoyl)-based propanediamine and triethylenetetramine for carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium. *Arab. J. Sci. Eng.* 48(6) (2023) 7463-7484.

<https://doi.org/10.1007/s13369-022-07520-y>

[82] M.A. Bedair, A.M. Abuelela, M. Alshareef, M. Owda, E.M. Eliwa. Ethyl ester/acyl hydrazide-based aromatic sulfonamides: facile synthesis, structural characterization, electrochemical measurements and theoretical studies as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl. *RSC advances*. 13(1) (2023) 186-211.

<https://doi.org/10.1039/d2ra05939h>

[83] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L<sup>-1</sup> HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. *Corros. Sci.* 146 (2019) 134-151.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>

[84] R. Oukhrib, Y. Abdellaoui, A. Berisha, H. Abou Oualid, J. Halili, K. Jusufi, M. Ait El Had, H. Bourzi. DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu (111) surface in acidic media. *Sci. Rep.* 11(1) (2021) 1-18.

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-82927-5>

[85] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, H. Lgaz. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 129 (2017) 70-81.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.027>

[86] M.A. Bedair, M.M.B. El-Sabbah, A.S. Fouda, H.M. Elaryian. Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium. *Corros. Sci.* 128 (2017) 54-72

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.016>

[87] M. Rbaa, F. Benhiba, M. Galai, A.S. Abousalem. Synthesis and characterization of novel Cu (II) and Zn (II) complexes of 5-[(2-Hydroxyethyl) sulfanyl] methyl}-8-hydroxyquinoline as effective acid corrosion inhibitor by experimental and computational testings. *Chem. Phys. Lett.* 754 (2020) 1-38.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137771>

[88] I.O. Arukalam, I.C. Madufor, O. Ogbobe, E.E. Oguzie.. Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid medium by hydroxyethyl cellulose. *Chem. Eng. Commun.* 202(1) (2015) 112-122.

<https://doi.org/10.1080/00986445.2013.838158>

[89] T.A. Salman, K.A. Samawi, J.K. Shneine. Electrochemical and computational studies for

mild steel corrosion inhibition by benzaldehyde thiosemicarbazone in acidic medium. *Port. Electrochim. Acta.* 37(4) (2019) 241-255.

<https://doi.org/10.4152/pea.201904241>.

[90] A. Jmiai, B. El Ibrahim, A. Tara, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi. Alginate biopolymer as green corrosion inhibitor for copper in 1 M hydrochloric acid: experimental and theoretical approaches. *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 408-417.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.060>

[91] K.F. Khaled. Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions. *Appl. Surf. Sci.* 256(22) (2010) 6753-6763.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085>

[92] T.A. Nyijime, H.F. Chahul, A.M. Ayuba, F. Iorhuna. Theoretical Study of Interaction Between Thiadiazole Derivatives on Fe (110) Surface. *J. Chem. Lett.* 4(2) (2023) 86-94.

<https://doi.org/10.22034/jchemlett.2023.391124.1110>

[93] L Boucherit, T Douadi, N Chafai, M Al-Noaimiv, S. Chafaa. The inhibition Activity of 1, 10-bis (2-formylphenyl)-1, 4, 7, 10-tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the Corrosion of Carbon Steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13(4) (2018) 3997-4025.

<https://doi.org/10.20964/2018.04.59>

[94] A.M. Abuelela, M.A. Bedair, W.M. Zoghaib, L.D Wilson, T.A. Mohamed. Molecular structure and mild steel/HCl corrosion inhibition of 4, 5-Dicyanoimidazole: Vibrational, electrochemical and quantum mechanical calculations. *J. Mol. Struct.* 1230 (2021) 1-48.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129647> Get rights and content

[95] E.A. Badr, M.A. Bedair, S.M. Shaban. Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods. *Mater. Chem. Phys.* 219 (2018) 444-460.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.041>

[96] H. Lgaz, K.S. Bhat, R. Salghi, S. Jodeh, M. Algarra, B. Hammouti, I.H. Ali, A. Essamri. Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. *J. Mol. Liq.* 238 (2017) 71-83.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.124>

[97] D.S. Chauhan, K.R. Ansari, A.A. Sorour, MA. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi. Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018)

1747-1757.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.050>

[98] S.K. Saha, P. Banerjee. Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. *Mater. Chem. Front.* 2(9) (2018) 1674-1691.

<https://doi.org/10.1039/C8QM00162F>

[99] M. Chafiq, A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, S.L. Gaonkar, K.S. Bhat, R. Marzouki, I.H. Ali, M.I Khan, I.M. Chung.. Synthesis and corrosion inhibition evaluation of a new schiff base hydrazone for mild steel corrosion in HCl medium: electrochemical, DFT, and molecular dynamics simulations studies. *J. Adhes. Sci.* 34(12) (2020) 1283-1314.

<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1707561>

[100] N.C. Okey, N.L. Obasi, P.M. Ejikeme, DT. Ndinteh, P. Ramasami, E.S.M. Sherif, E.D. Akpan, E.E. Ebenso. Evaluation of some amino benzoic acid and 4-aminoantipyrine derived Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Synthesis, experimental and computational studies. *J. Mol. Liq.* 315 (2020) 1-31.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113773>

[101] N.K. Gupta, C. Verma, M.A. Quraishi, A.K. Mukherjee. Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47-57.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.027>

[102] S.P. Karthick, S. Muralidharan, V. S araswathy. K Thangavel. Long-term relative performance of embedded sensor and surface mounted electrode for corrosion monitoring of steel in concrete structures. *Sensor. Actuator. B Chem.* 192 (2014) 303-309.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.123>

[103] Y. Zhao, Y. Chen, X. Li, D Chen, M Wu. The use of TEA·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and TEA·C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>S as eco-friendly corrosion inhibitors in cementitious materials: an experimental and theoretical study. *Cement Concrete Res* 165 (2023) 1-29.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107073>

[104] F. Teymouri, I. Samiei, S.R. Allahkaram, I. Azamian, M. Johari, M. Shekarchi. Passive film alteration of reinforcing steel through [MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[RCOO<sup>-</sup>] interfacial co-interaction for enhanced corrosion resistance in chloride contaminated concrete pore solution. *J. Mol. Liq.* 356 (2022) 1-35.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119060>

[105] K. Subbiah, H.S. Lee, S. Mandal, T Park. Conifer cone (pinus resinosa) as a green corrosion inhibitor for steel rebar in chloride-contaminated synthetic concrete pore solutions, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (36) (2021) 43676-43695.

<https://doi.org/10.1021/acsami.1c11994>

*Conclusion  
Générale et  
Perspectives*

### Conclusion Générale

Le travail de cette thèse vise la synthèse et la caractérisation par les différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  RMN et UV-Vis) trois bases de Schiff le (E)-2-((2-hydroxyphenyl)imino)méthyl)-6-méthoxyphenol (L1), le (E)-2-((3-hydroxyphenyl)imino)méthyl)-6-méthoxyphenol (L2) et le (E)-2-((4-hydroxyphenyl)imino)méthyl)-6-méthoxyphenol (L3).

Les deux composés L1 et L2 sont des monocristaux originaux. Les structures de L1 et L2 ont été résolues par l'analyse DRX. Le ligand L1 se cristallise dans le système cristallin orthorhombique, tandis que le ligand L2 se cristallise selon une structure triclinique.

La formation des trois bases de Schiff est confirmée par les résultats expérimentaux spectroscopiques IR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

L'étude du pouvoir inhibiteur de L2 et L3 vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de chlorures est examinée par la polarisation potentiodynamique, l'impédancemétrie ainsi que la méthode gravimétrique. Les résultats électrochimiques obtenus montrent que L2 et L3 ont des caractéristiques inhibitrices importantes contre la corrosion de l'acier F10 en milieu simulant l'eau interstitielle des pores du béton armé à de très faibles concentrations. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Ils présentent des taux d'inhibition élevés. Les courbes de polarisation montrent que le L3 est un inhibiteur mixte tandis que L2 est un inhibiteur cathodique dans le milieu agressif.

L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température.

Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  calculées indiquent que ces composés sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique et que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier F10 suit l'isotherme de Langmuir.

Les analyses de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscope optique, ainsi que l'ultraviolet-visible, confirment l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier F10. Ceci est dû aux interactions entre les molécules et le fer, en formant un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

Les résultats obtenus à partir des techniques électrochimiques et chimiques utilisées sont en bon accord. Les taux d'inhibition sont proches.

La simulation à l'aide de l'étude théorique par DFT et la simulation dynamique moléculaire (SDM) concordent avec les résultats expérimentaux et confirment l'adsorption de ces molécules sur la surface métallique.

L'activité antibactérienne des trois composés bases de Schiff synthétisés contre certaines espèces bactériennes à Gram positif et à Gram négatif a été examinée. Les résultats révèlent que les trois composés ont une bonne activité antibactérienne.

L'activité antifongique vis-à-vis de la souche *C. Albican* a été aussi mise en évidence. Elle confirme que les trois composés ont un bon pouvoir antifongique.

L'évaluation de l'activité antioxydante des molécules synthétisées a été réalisée par des tests chimiques tels que DPPH et le test de blanchiment de  $\beta$ -carotène. Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des antioxydants efficaces et présentent une bonne capacité de piégeage vis-à-vis des deux radicaux utilisés.

L'ensemble des résultats obtenus est en bon accord avec la littérature. En perspectives, nous proposons d'étudier l'activité inhibitrice du composé L1 vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton. Aussi, il est nécessaire d'étudier l'application des composés synthétisés et leurs complexes dans la protection des armatures dans le béton et à long terme.

## Résumé

L'objectif de ce travail est la réalisation de la synthèse, la caractérisation physicochimique et cristallographique de Trois nouveaux composés bases de Schiff dérivant de l'aminophénol 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, leurs structures ont été confirmées par les méthodes spectroscopiques : UV-Vis, FT-IR, RMN 1H, RMN 13C et RMN, Il comporte également l'étude de L'inhibition de la corrosion de l'acier (F10) en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence de chlorures est examinée par voltamétrie, impédancemétrie et la méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont été confirmés par les calculs de la chimie quantique (DFT) et montrent que les molécules synthétisées présentent des propriétés inhibitrices prometteuses. Nous avons également déterminé les interactions entre les inhibiteurs et la surface du F(10) par les calculs de simulations de la dynamique moléculaire (SDM). L'activité antibactérienne et antioxydante de ligand de base de Schiff synthétisées ont été étudiés in vitro. L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant le test de (DPPH et le test de blanchiment du  $\beta$ -carotène/acide linoléique). D'autre part, les activités antibactériennes et antifongiques in vitro des bases de Schiff synthétisées ont été étudiées en utilisant la méthode de diffusion de disque. Les bases de Schiff synthétisées présentaient divers degrés d'effets inhibiteurs sur la croissance des espèces microbiennes testées contre les bactéries pathogènes *Escherichia coli* (G-), *Pseudomonas aeruginosa* (G-), *Staphylococcus aureus* (G+), *Bacillus Subtilis* (G+) et les champignons *Candida albicans* (Fungus) . Les composés bases de Schiff étudiés présentent une bonne activité antifongique et antioxydante. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature et ouvrent des perspectives d'applications de ces bases de Schiff et leurs complexes en chimie analytique et en médecine.

**Mots clés:** Base de Schiff, Inhibiteurs de corrosion, DFT, activité antibactérienne, antifongique , antioxydante.

## Abstract

The objective of this work is the realization of the synthesis, the physicochemical and crystallographic characterization of Three new Schiff base compounds deriving from the aminophenol 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, their structures were confirmed by spectroscopic methods: UV- Vis, FT-IR, 1H NMR, 13C NMR and NMR, It also includes the study of the inhibition of corrosion of steel (F10) in a basic medium simulating the pore water of concrete pores in the presence of chlorides is examined by voltammetry, impedancemetry and the gravimetric method. The results obtained were confirmed by quantum chemistry calculations (DFT) and show that the synthesized molecules present promising inhibitory properties. We also determined the interactions between the inhibitors and the F(10) surface by molecular dynamics simulation (SDM) calculations. The antibacterial and antioxidant activity of synthesized Schiff base ligand were studied in vitro. Antioxidant activity was evaluated using the (DPPH test and  $\beta$ -carotene/linoleic acid bleaching test). On the other hand, the in vitro antibacterial and antifungal activities of the synthesized Schiff bases were investigated using the disk diffusion method. The synthesized Schiff bases exhibited varying degrees of inhibitory effects on the growth of microbial species tested against pathogenic bacteria *Escherichia coli* (G-), *Pseudomonas aeruginosa* (G-), *Staphylococcus aureus* (G+), *Bacillus Subtilis* (G+) and fungi *Candida albicans* (Fungus) . The Schiff base compounds studied exhibit good antifungal and antioxidant activity. The results obtained are in good agreement with the literature and open up prospects for applications of these Schiff bases and their complexes in analytical chemistry and medicine.

**Key words:** Schiff base, Corrosion inhibitors, DFT, antibacterial, antifungal, antioxidant activity

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحقيق التوليف والتوصيف الفيزيائي الكيميائي والبلوري لثلاثة مركبات قاعدة شيف جديدة مشتقة من أمينوفينول 2-هيدروكسي-3-ميثوكسيبنزالدهيد، وتم التأكد من بنيتها بالطرق الطيفية: UV-Vis، FT-IR، 1H NMR، 13C NMR، كما يتضمن دراسة تثبيط تآكل الفولاذ (F10) في وسط قاعدي يحاكي مسام المسام الخرسانية في وجود الكلوريدات ويتم فحصها بواسطة قياس الفولتمتر وقياس المعاوقة والطريقة الوزنية. تم تأكيد النتائج التي تم الحصول عليها من خلال حسابات كيمياء الكم (DFT) وأظهرت أن الجزيئات المركبة لها خصائص مثبطة واعدة. لقد حددنا أيضًا التفاعلات بين المثبطات والسطح F (10) من خلال حسابات محاكاة الديناميكيات الجزيئية (SDM). تمت دراسة النشاط المضاد للبكتيريا ومضادات الأكسدة لمركب قاعدة شيف في المختبر. تم تقييم نشاط مضادات الأكسدة باستخدام (اختبار DPPH واختبار تبييض حمض البيتا كاروتين / اللينوليك). من ناحية أخرى، تم دراسة الأنشطة المضادة للبكتيريا والفطريات في المختبر لقواعد شيف المركبة باستخدام طريقة الانتشار القرصي. أظهرت قواعد شيف المركبة درجات متفاوتة من التأثيرات المثبطة على نمو الأنواع الميكروبية التي تم اختبارها ضد البكتيريا المسببة للأمراض (*Escherichia coli* (G-), *Pseudomonas aeruginosa* (G-), *Bacillus Subtilis* (G+)، *Candida albicans* (Fungus)). أظهرت قواعد شيف المركبة نشاطاً جيداً مضاداً للفطريات ومضادات الأكسدة. تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها جيداً مع الأدبيات العلمية وتفتح آفاقاً لتطبيقات قواعد شيف هذه ومجمعاتها في الكيمياء التحليلية والطب.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف، مثبطات التآكل، DFT، مضاد للبكتيريا، مضاد للفطريات، نشاط مضاد للأكسدة.