REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGEMENT SUPRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

OPTION : Génie Electrochimique

Par

DAOUD DJAMEL

Thème

SYNTHESE ET ETUDE DU POUVOIR COMPEXANT ET INHIBITEUR D'UNE BASE DE SCHIFF.

Soutenu le : … / … / …..

Devant le Jury

Président	Pr. D. ABDI	Professeur	UFA. SETIF
Rapporteur	Pr. T. DOUADI	Professeur	UFA. SETIF
Examinateurs	Dr. A. ZOUAOUI	MC	UFA. SETIF
	Dr. E. BENTOUHAMI	MC	UFA. SETIF
	Dr. D. HAFFAR	MC	UFA. SETIF

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille et à mes amis

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC) à l'université FERHAT ABBAS de Sétif sous la direction de monsieur professeur T.DOUADI.

Je tiens, tout d'abord, à remercier très sincèrement le professeur T.DOUADI de m'avoir accueilli dans son groupe, de m'avoir fait découvrir un domaine de la chimie moléculaire. Je le remercie surtout pour les nombreux conseils ainsi que pour ses qualités humaines.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements a Monsieur le Professeur S. CHAFAA le directeur du LEMMC. Pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie vivement Madame Pr. D. ABDI pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Monsieur Le Dr. A. ZOUAOUI, a bien voulu participer au jury, je le prie de bien vouloir trouver ici l''expression de ma reconnaissance.

Monsieur E. BENTOUHAMI, accepté d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent à Madame Dr. D. HAFAR, pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette mémoire.

Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire LEMMC, Messieurs : S. ISSAADI, N.CHAFAI, A. HELLAL. Mes Dames : I. KAABI, S. BENABID et Mademoiselle H.DEBABE.

Enfin, mes attentions se portent vers ma très grande famille qui m'a soutenu tout au long de ce mémoire, le plus souvent « à distance » faute de l'éloignement, mais qui par ses encouragements a été indispensable au bon déroulement de ce mémoire.

Abstract :

This work is dedicated in the first time to the synthesis of a newly tétradentates ligand Schiff bases by the actions of aromatic diamine (4,4'-diaminodiphénylméthane) with Thiophene -3, carboxaldehyde**.** For give Ligand (SN), and its mono and binuclear complexes of Cu (II), Ni (II) and Co (II). On the second step, these products were characterised using spectroscopic determinations as the infrared (IR), ultraviolet (UV-vis), nuclear magnetic resonance (NMR ^{1}H) and the analysis differential scanning calorimetry (DSC). An electrochemical study by cyclic voltammetry of our Ligand and its complexes has been achieved in middle organic DMF-TBAP O.1M on the both electrode of vitreous carbon has the diameter (2 mm). On the third time, investigation this synthesized Schiff base (SN) as corrosion inhibitor for steel X52 in acid media**.**The results obtained seem rather encouragement what will cause to take an action pursuant of this work later on.

Keywords*: Organic electrochemistry, Coordination complex, Schiff base, cyclic, corrosion, inhibitor.*

ملخص :

هذا العمل خصص لانجاز و دراسة ممخلب جديد رباعي قاعدة شيف و معقداته .نظرا للفائدة الكبيرة التي تتمتع بها قواعد شيف و معقداتها في شتى الميادين الطبية و الكهروتحفيزية و التآكل.

المرحلة الأولى وجهت لاصطناع ممخلب قاعدة شيف المطلوب و تلي ذلك تخليق معقدات النحاس، الكوبالت و النيكل. في المرحلة الثانية قمنا بدراسة مفصلة للممخلب المحضر و معقداته بالطريقة الطيفية المعتادة الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الطنين المغناطيسي النووي للبروتون والطرق الكهروكيميائية (بالفولتامبيرومترية الحلقية).

قمنا أيضا بإجراء تطبيقات لهذا الممخلب كمثبط للتآكل في وسط حمضي والتي بينت انه يملك خواص تثبيطية معتبرة.
خلاصة هذه النتائج تأكد الحصول على المركبات المستهدفة و توضح خصائصها .كما تفتح المجال لدراسات واعدة مستقبلا.

كلمات مفتا حيه : الكهروكيمياء العضوية، معقدات ترابطية، قاعدة شيف، فولتا امبيرومترية الحلقية،التآكل، المثبط

.

Sommaire

Introduction

INTRODUCTION

La recherche de nouvelles structures de ligands macrocycliques type bases de Schiff permettant l'accès à de nouveaux complexes a été très active durant la dernière décennie. Cela est imputable, en grande partie, à la versatilité d'obtenir ce type de composés organométalliques.

A cet effet, il est important de noter que les complexes base de Schiff de structure symétrique étaient les plus recherchés et la grande partie de contribution de la littérature était focalisés essentiellement sur ces composés, qui sont d'un grand intérêt durant plusieurs décennies.

Ces composés jouent un rôle important dans la chimie de coordination, ils sont en rapport avec la catalyse homogène et hétérogène et les réactions enzymatiques, comme ils trouvent aussi leur utilité dans le traitement préventif contre la corrosion, en médecine comme agents antibactériens ou anticancéreux, dans le traitement des eaux et des déchets nucléaires [01-04].

Les ligands bases de Schiff ont des propriétés inhibitrices contre la corrosion métallique grâce à la présence du groupement imine (-C=N) et / ou des hétéroatomes comme l'oxygène (O), l'azote (N), et le soufre (S) [5-8]. Le thiophène présente un caractère d'inhibition mixte grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [09]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interactions entre les électrons π de la double liaison et les orbitales d du métal, qui devraient apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de double liaison augmente dans la structure moléculaire [10,11]. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'étudier le pouvoir inhibiteur d'un ligand organique de la famille des hétérocycles vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X52 en milieu acide.

Notre travail a pour objectifs, d'une part, la synthèse d'un ligand base de Schiff, le 4,4'-bis [3-carboxaldéhydethiophene] diphényle diimino méthane**,** de formule $C_{23}H_{18}N_2S_2$ et ses complexes vis-à-vis des métaux de transition : Cu (II), Co (II) et Ni (II), et d'autre part, l'étude de leur comportement électrochimique et anticorrosif.

Dans le premier chapitre, nous présenterons succinctement les éléments généraux sur les bases de Schiff, les complexes métalliques et la corrosion, puis nous ferons une mise au point bibliographique sur les ligands bases de Schiff et leurs pouvoirs complexant et inhibiteur de corrosion pour la protection des métaux.

Le deuxième chapitre regroupe les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées, ainsi que les conditions et dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.

Enfin dans le dernier chapitre nous traiterons la synthèse, la caractérisation du ligand base de Schiff et ses complexes métalliques par les méthodes physico-chimiques usuelles et électrochimique par voltamperometrie cyclique en milieu organique sur électrode de carbone vitreux ; ainsi que l'étude de l'effet de la concentration de ce ligand sur l'inhibition de l'acier au carbone X52 en milieu acide chlorhydrique (1M) et sulfurique (1M).

CHAPITRE I

Etude bibliographique

II. METHODES D'ANALYSE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les méthodes d'analyses physico-chimiques permettent d'identifier les produits synthétisés et d'apporter des informations sur leurs structures. Les techniques électrochimiques sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs et de caractérisation.

II. 1. Réactifs, solvants, solutions et matériau

II. 1. 1. Réactifs

Les produits utilisés pour la synthèse de notre ligand sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau. II.1: *Propriétés physicochimiques des réactifs.*

Réactif	structure générale	masse molaire (g/mol)	point de fusion (°c)	état physique	source
4,4'-diaminodi-phénylméthane.	$C_{13}H_{14}N_2$	198.25	88-92	Solide	Fluka
3-carboxaldehyde thiophène-.	C_5H_4OS	112.15	-	liquide	Fluka

Les sels des métaux [($CuCl_2.6H_2O$), ($CoCl_2.6H_2O$), ($NiCl_2.6H_2O$)] (98% PROLABO), sont des produits utilisés pour les réactions de complexation.

II. 1. 2. Solvants

Les solvants les plus utilisés sont : l'éthanol (CH_3CH_2OH 99.8% PROLABO), ou le méthanol (CH_3OH), Diméthyle Sulfoxyde (DMSO ($SO(CH_3)_2$) 99% PROLABO), toluène ($C_6H_5CH_3$ PROLABO) et dimethylformamide (DMF 99% PROLABO),…etc.

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : *Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.*

	éthanol	*DMF*	*Acétone*	*Toluène*	*Chloroforme*
Masse molaire (g/mole)	*46.07*	*58.08*	*58.08*	92.15	*119.38*
Formule	CH_3CH_2OH	$HCON(CH_3)_2$	CH_3COCH_3	C_7H_8	$CHCl_3$
Densité (g/cm^3) (à 20°C)	0.81	0.948	0.79	87	1.48
Point d'ébullition	78.5	153	56	111	61.2
Point de fusion	-117	-	-	-95	-
Température d'inflammation (°C)	425	-	-	535	-

II. 1. 3. Electrolyte support

Pour mettre en œuvre une méthode classique, il est nécessaire de disposer d'un milieu conducteur. Pour cela, nous avons utilisé le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP 0,1M). Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes :

- Assez soluble, dissociable dans le solvant d'étude et doit être ajouté à une concentration de 10 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électroactive.
- Il permet de maintenir pratiquement constants les coefficients d'activité des espèces participantes à la réaction de l'espèce électroactive où le courant de migration est négligeable.
- Son domaine de non électroactivité doit être le plus large possible [85].

II. 1. 4. Solutions agressives

Les solutions agressives utilisées sont constituées soit de l'acide chlorhydrique HCl 37% (*E. Merek*) soit de l'acide sulfurique H_2SO_4 98% (*E. Merek*) préparées dans l'eau bidistillée.

II. 1. 5. Le matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier au carbone X52 dont la composition est donnée dans le tableau II.3.

Tableau. II.3 : *Composition chimique de l'acier au carbone X52 en pourcentage massique.*

C …… 0.1038	Co …… 0.5000
Si …… 0.1261	Cu …… 0.0100
Mn …….. 0.9710	No …… 0.0419
P …… 0.0020	Ti ……. 0.0025
S ……. 0.0021	V …….. 0.0050
Cr ……... 0.0100	W ……. 0.0500
Mo ……. 0.0050	Sn ……. 0.0050
Ni…… 0.0050	Fe …… 98.670
Al …… 0.0320	

II. 2. Techniques expérimentales utilisées

II. 2. 1. Techniques spectroscopiques et thermiques

II. 2. 1. 1. Spectroscopie UV –visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICOM relié à un micro ordinateur version vision 32. L'absorbance des produits de concentration C = 10^{-4} mol/l est déterminée en utilisant une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur. Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 190 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

L'excitation d'un électron appartenant à un double libre (électrons non liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ* est appelée transition n-σ* -.ces transition nécessitent des énergies plus faible que les transitions σ-σ* car les niveaux énergétique des orbitales non liantes n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes σ.

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire ; c'est la transition n- π* qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π* antiliante.

II. 2. 1. 2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR du ligand et de ses complexes métalliques ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 150 mg de KBr) sous une pression de 10 tonnes / cm^{-1}.

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

L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [86].

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

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

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise ente 4000 et 1500 cm^{-1}, cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther…etc.

II. 2. 1. 3. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H)

Les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés sur un appareil de type BRUKER, les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane).

Les produits sont solubles dans le DMSO, pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : S : singlet, d : doublet, T : triplet.

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire, assimilables à des petits aimants et de ce fait pouvant présenter un moment magnétique nucléaire.

Sous l'action d'un champ magnétique, le noyau atomique peut prendre différentes orientations qui correspondent à différents niveaux d'énergie :

L'un de basse énergie si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée, si le sens contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. la transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence telle que ΔE=hυ. Lorsque la transition a lieu, ont dit qu'il ya résonance du noyau [87].

II. 2. 1. 4. Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse (SM) est fondée sur la mesure directe du rapport entre la masse et le nombre de charges élémentaires (*m/z*), positives ou négatives, d'ions obtenus à partir de la substance à analyser. Ce rapport est exprimé en daltons (1 Da = masse de l'atome d'hydrogène). Les ions sont formés dans la « source » de l'appareil, séparés par l'« analyseur » et finissent par atteindre le « détecteur ». Le spectre obtenu représente l'abondance relative des différentes espèces ioniques présentes, comme une fonction de *m/z* (Vollhardt et Schore, 1994). Les produits purs isolés sont tous caractérisés par leurs spectres de masse obtenus en modes d'ionisation par impact électronique (IE) et d'ionisation chimique par désorption (D/IC).

L'ensemble des opérations s'effectue dans une enceinte dans laquelle règne un vide poussé (10^{-3} à 10^{-6} Pa). L'appareillage utilisé est un spectromètre de masse tandem à analyseurs quadripolaires TSQ 700 (Finnigan MAT) dont les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- IE : Une énergie de 70 eV est appliquée sur le filament lors des mesures. La température de la sonde augmente linéairement de 50 °C à 300 °C en 1 min, alors que les températures de la source et des quadrupôles sont maintenues respectivement à 150 °C et 70 °C.

- . D/IC : De l'ammoniac à une pression de 7-8 Torr dans la source est utilisé comme gaz réactif pour générer des ions positifs. La température de la sonde augmente linéairement de 50 °C à 1000 °C en 1 min, alors que les températures de la source et des quadrupôles sont maintenues respectivement à 150 °C et 70 °C.

II. 2. 1. 5. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince repose essentiellement sur des phénomènes d'absorption. La phase mobile est un solvant (ou mélange de solvants) qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre .en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium [88].

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

$$\mathbf{RF = d_{substance} / d_{solvant}} \quad .$$

Dans la quelle :

$\mathbf{d_{sub}}$: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tâche)

$\mathbf{d_{sol}}$: Distance parcourue par le front du solvant.

Les résultats de cette technique :

- Dépistage qualitatif rapide.

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

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

II. 2. 1. 6. Analyse calorimétrique à balayage (DSC)

Nous avons utilisé une DSC 30 Mettler. La masse d'échantillon dans la capsule est comprise entre 5 et 10 mg. Les capsules sont soumises à un flux d'Argon à 5 ml. min^{-1} afin d'éviter d'activer tout processus de dégradation qui est facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 0°C à 400 °C à la vitesse de 10°C/min. La calibration de l'appareillage est vérifiée quotidiennement par la mesure de la température (156,6 ± 0,5 °C) et de l'enthalpie de fusion (28,4 ± 0,5 $J.g^{-1}$) de l'indium à 10°C/min sous un flux d'Argon *(fig. II.1*)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence. Cette mesure permet d'enregistrer toutes les changements d'état ou transitions (exothermiques ou endothermiques) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de températures. Dans notre cas, nous avons utilisé cette technique pour mettre en évidence le changement d'état des ions modifiants de ligand et ses complexes métalliques lors d'une augmentation de température. Ce changement d'état se manifeste par un endotherme similaire à une fusion.

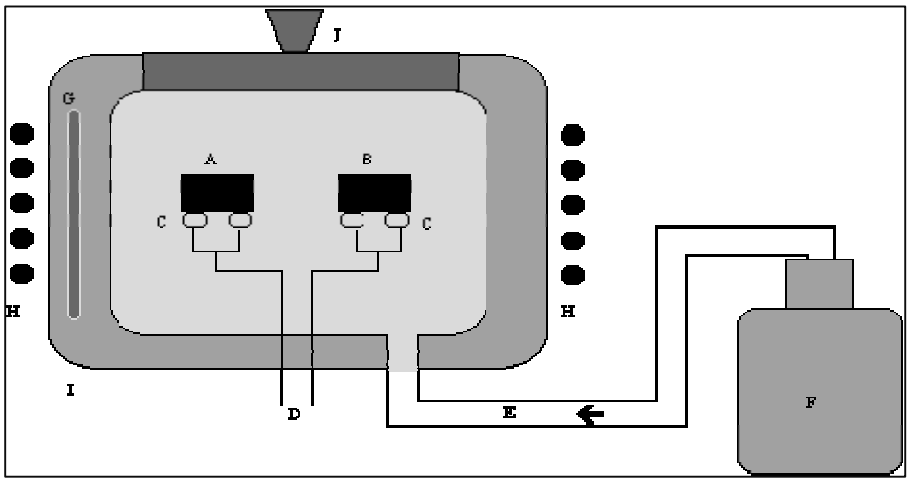


Fig. II.1 : *Système de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).*

- A : Creuset contenant l'échantillon ; B : Creuset vide (référence) ; C: Thermocouples;
- D : Mesure de DT entre les deux creusets ; E : Injection N_2 liquide (régulée par G) ;
- F : Container d'azote liquide ; G : Sonde de platine ;
- H : Circuit de thermostatisation ; I : Four J : Couvercle ;

II. 2. 1. 7. Point de fusion

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

II. 2. 2. Techniques électrochimiques utilisées

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracés des courbes intensités potentiel : Voltampérogramme ou courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (potentiels d'oxydoréduction, courant de corrosion, taux d'inhibition, résistance de transfert de charge,...).

Le dispositif utilisé pour notre étude électrochimique est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques. Le schéma global de l'installation est le suivant *(fig. II.2*):

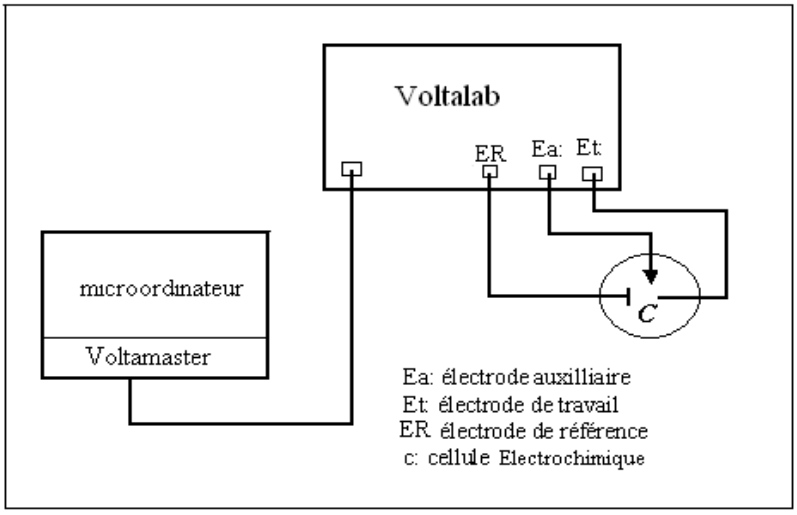


Fig. II.2: *Schéma électrique utilisé pour l'étude électrochimique.*

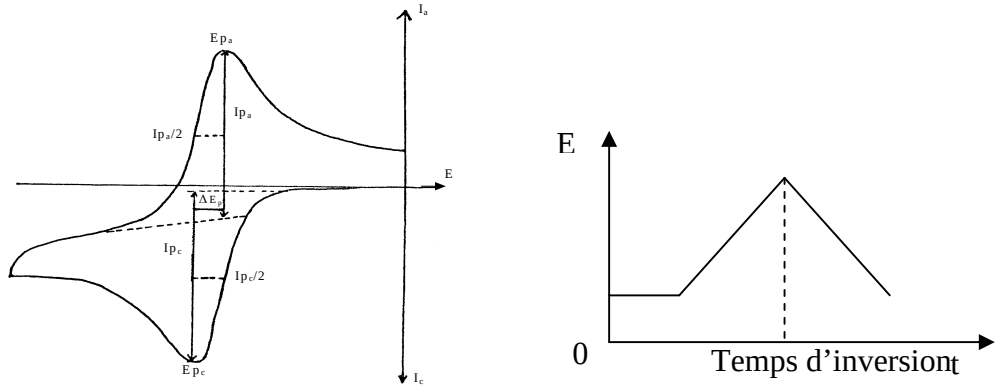
Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage à trois électrodes. La contre électrode, qui permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés potentiodynamiques, est constituée de,soit d'un fil de platine de 1mm de diamètre pour la caractérisation électrochimique du ligand et de ses complexes métalliques, soit d'une plaque mince de platine, carrée, de 4 cm^2 de surface pour l'étude de la corrosion, et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).

L'électrode de travail est soit un disque de carbone vitreux de 0.2 mm de diamètre, utilisé pour la caractérisation électrochimique de ligand et de ses complexes métalliques, soit d'un barreau cylindrique de l'acier au carbone X52 à analyser ($0.5cm^2$). La surface latérale du cylindre est revêtue d'une gaine thermorétractable étanche afin d'exposer à la solution agressive seulement la section droite de l'électrode réalisée au laboratoire d'OMP. Avant chaque manipulation, l'électrode est polie à l'aide de papier émeri de granulométrie décroissante allant de 800 jusqu'à 1200, en la rinçant plusieurs fois par l'eau bi-distillée et l'acétone.

Dans le cas de caractérisation électrochimique du ligand et de ses complexes, les solutions doivent être dégazées par barbotage d'azote pendant 20 mn avant chaque mesure.

II. 2. 2. 1. Voltamperometrie cyclique (Méthode Stationnaire)

La voltamperometrie cyclique est la mesure des variations du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Les courbes obtenues donnent des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.



(a) ***(b)***

Fig. II.3 : (a) : *Allure d'un Voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs.*

(b) : *balayage cyclique de potentiel.*

Les principales grandeurs d'un Voltampérogramme cyclique :

Ip_a, Ip_c : courants de pics anodique et cathodique.

Ep_a, Ep_c : potentiels de pics anodique et catholique.

$Ep_{a/2}$, $Epc_{/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔEp : différence de potentiel ente Ep_a et Ep_c.

1) Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$Ip = 2,69 \times 10^5 \, A \, n^{3/2} \, D_{ox}^{1/2} \, C_{ox} \, v^{1/2}$$

et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$Ep = E_{1/2} - 0,029 / n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(Ep_c - Ep_a) = 0,059/n \qquad \text{à } 25\,^0C$$

2) Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide (quasiréversible), le courant est donné par la relation :

$$Ip = 2,69 \times 10^5 \, A \, n^{3/2} \, D_{ox}^{1/2} \, C_{ox} \, K_s \, v^{1/2}$$

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

$$Ip = 2,99 \times 10^5 \, A \, n \, (Na)^{1/2} \, D_{ox}^{1/2} \, C_{ox} \, v^{1/2}$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)

C : concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)

n : nombre total d'électrons transférés

v : vitesse de balayage (V/s)

A : surface de l'électrode (cm^2)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de vitesse.

L'enregistrement des voltamperogrammes cycliques est assuré par un potentiostat type Voltalab32 (Radiomer, 100V/1A type DEA 332), assisté par un microordinateur,et relié à une interface adéquate (type IMT101) dotée d'un logiciel voltamaster 02 permettant l'acquisition des données et la détermination des différents paramètres électrochimiques.

II. 2. 2. 2. Méthode des droites de Tafel (Méthode Stationnaire)

Les courbes de polarisations sont effectuées au moyen d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltamaster 04. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 2 mV/s. Les densités du courant de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linaire des courbes de Tafel, aux points de 50 mV plus positifs et plus négatifs qu'E_{corr}.

Parmi les téchniques éxpérimentales utilisées , nous avons employé la methode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibitreur de notre ligand. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées (E) = logi (*fig. II.4*), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

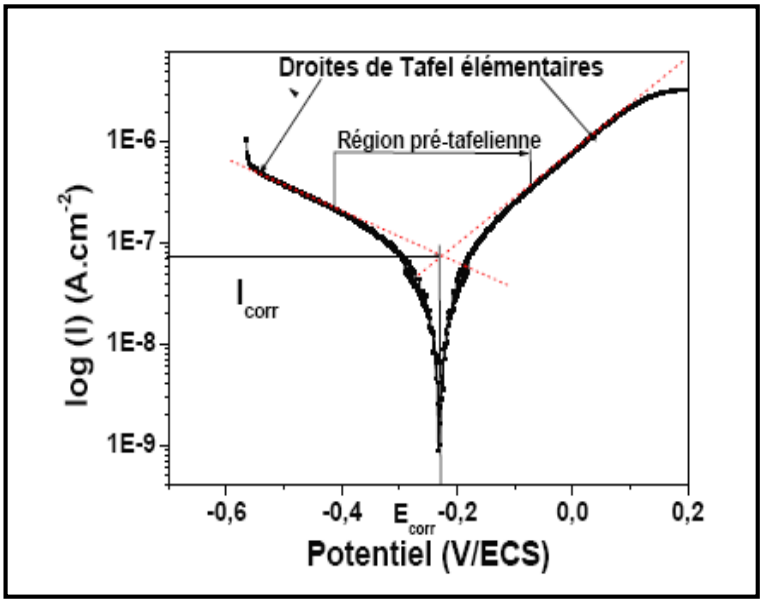


Fig. II.4 : *Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel***.**

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire mais limitée :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode devant être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

- Les courbes E=f (logi) devant être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

II. 2. 2. 3. Méthode d'impédance électrochimique (Méthode Transitoire)

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et un logiciel Voltamaster 04, adapté aux diagrammes d'impédance au potentiel abandon avec une amplitude de perturbation de 10 mV, un domaine de fréquence 80 KHz - 80 mHz.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelque millivolt) et à étudier la façon dont le système

électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par : e =E sin x, alors que le signal de sortie (ou la réponse) est donné par :

$$I=I\sin(ax+\Phi)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui de l'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance Z=e/i. Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composants imaginaires (-Im) en fonction des réels (Re). Cette impédance est donnée par : Z=Re (Z)-jIm (Z), notée aussi Z=R-jX.

Les valeurs physiques recherchées sont la fréquence, le déphasage et le module Z selon le tableau suivant :

Tableau. II.4 : *Valeurs physiques recherchées par spectroscopie d'impédance.*

symbole	*nom*	*Unité*
Z	Module	Ohm
Q	Déphasage	Radian
R=Z.cos Φ	Partie réelle	Ohm
X=Z.sin Φ	Partie imaginaire	Ohm
W	Fréquence circulaire	rd/s
f	Fréquence	rd
C	capacité	farad

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par :

$$/Z/= (Re^2 (Z) + Im^2 (Z))^{1/2}$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur définit la phase Q qui est donné par :

$$tag\varphi = Im (Z)/Re (Z) \quad \text{ou} \quad tag\varphi = X/R$$

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédance consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent.

Différents modèles de circuits ont été proposés [89, 90]. Ceux-ci sont des modifications d'un circuit équivalent classique de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

En prenant en considération la capacité de la double couche C_d, on est conduit au circuit équivalent de Randles (figure 05) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_t en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie haute fréquence du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. Comme le montre la figure (06), l'extrapolation de la droite à 45° représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe, coupe l'axe réel pour :

$$R_0 = R_0 + R_t - R_t^2.\lambda^2.C_d$$

Les différentes formes peuvent être obtenues par le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion.

De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° pourrait être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (Re), une impédance faradique caractérisée par résistance de transfert de charge (Rt) et une impédance de diffusion (Warburg impédance, Zw) parallèle avec une capacité à double couche (C_{dl}) [89, 90].

Ainsi la méthode d'impédance consiste à la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique .Cette méthode est d'une grande précision et est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études sur la structure de la double couche [91].

La spectroscopie d'impédance peut nous donner des renseignements sur les différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, la résistance à la corrosion, les électrodes modifiées par un film de polymère redox. Elle permet l'étude des électrolytes solides et l'estimation de l'état de charge des piles et des accumulateurs.

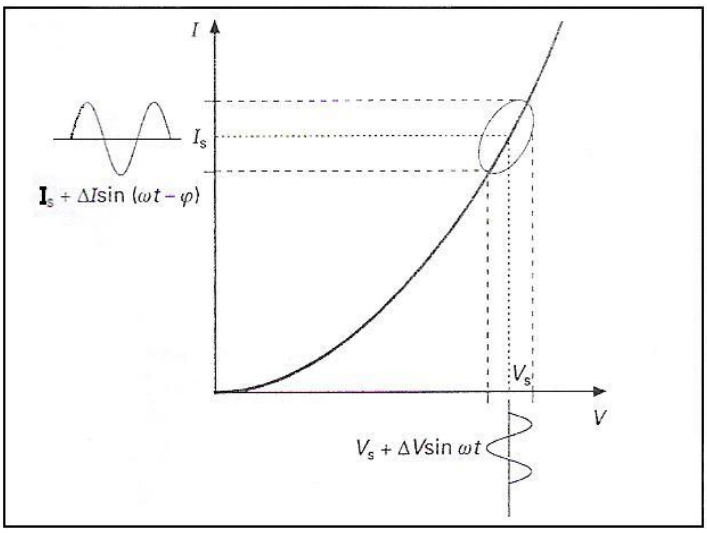
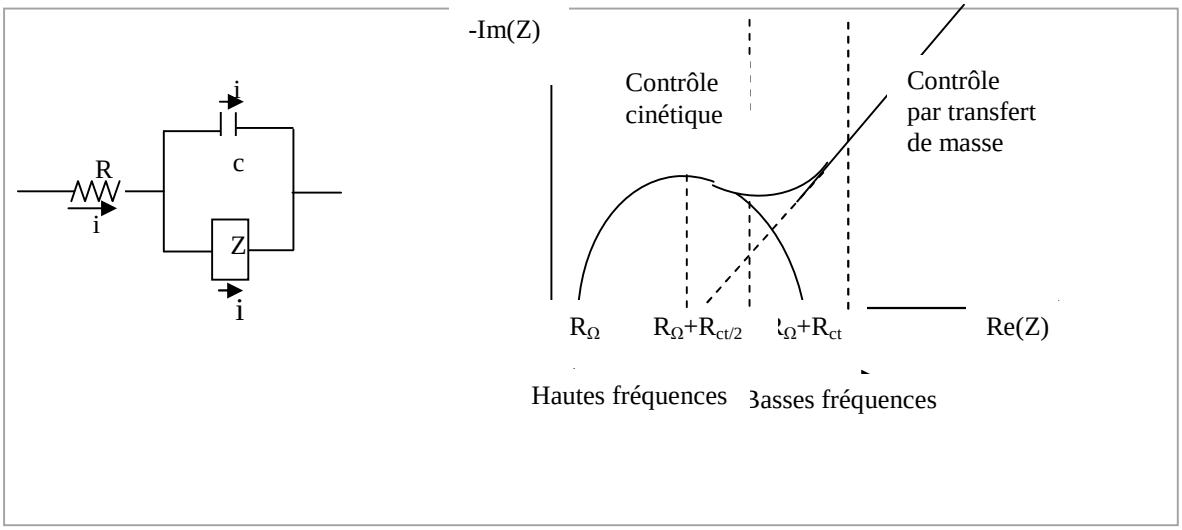


Fig. II.5 : *Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.*



(a) ***(b)***

Fig. II.6 : (a) : *Circuit équivalent de Randles. (b) :* *Circuit équivalant d'une cellule électrochimique.*

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes électrochimiques, parmi les plus importants, on peut citer :

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être moyennée sur une longue période de temps.
- On peut identifier aisément à partir de la réponse du système les contributions liées à l'électrolyte et celles liées à l'électrode.
- La mesure de la conductivité des électrolytes dans les liquides ou dans les matériaux

Solides.

- L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes (application dans le domaine de la corrosion, des batteries,…etc.).

III. SYNTHESE, CARACTERISATION ET APPLICATIONS

Ce chapitre est consacré à la synthèse, à la caractérisations d'un nouveau ligand base de Schiff et ses complexes métalliques de Cu (II), Ni (II), et Co (II) par des techniques spectroscopiques, thermiques , électrochimiques ainsi que l'application de ce ligand comme inhibiteur de corrosion sur l'acier au carbone *X52* dans un milieu acide.

III. 1. Synthèse du ligand et ses complexes métalliques

III. 1. 1. Synthèse du ligand base de Schiff

Concernant la synthèse du ligand, on a choisi comme mode opératoire celui décrit dans la littérature [92-95]. Cette méthode consiste à faire réagir des quantités stœchiométriques de 3- carbaxaldéhydethiophene et le 4,4'-diaminodiphénylméthane dans un solvant approprié. La réaction est réalisée sous agitation et à reflux (*Schéma. III.1*).

III. 1. 1. 1. Mode opératoire

On a introduit dans un ballon de 250 ml, 1 mmol (0.19827g) de 4.4-'diaminodiphénylméthane dans 10 ml d'éthanol absolu (CH_3-CH_2-OH) à chaud, a laquelle on a ajouté, goutte à goutte, sous agitation, 2 mmol (0.2242g) de 3-carbaxaldéhydethiophene dilué dans 5 ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel a été maintenu dans ces conditions pendant 5heurs à reflux (50-60 °C) et sous agitation. Après refroidissement, on récupère par filtration sous vide un précipité marron avec un rendement de 60 % après recristallisation dans l'éthanol.

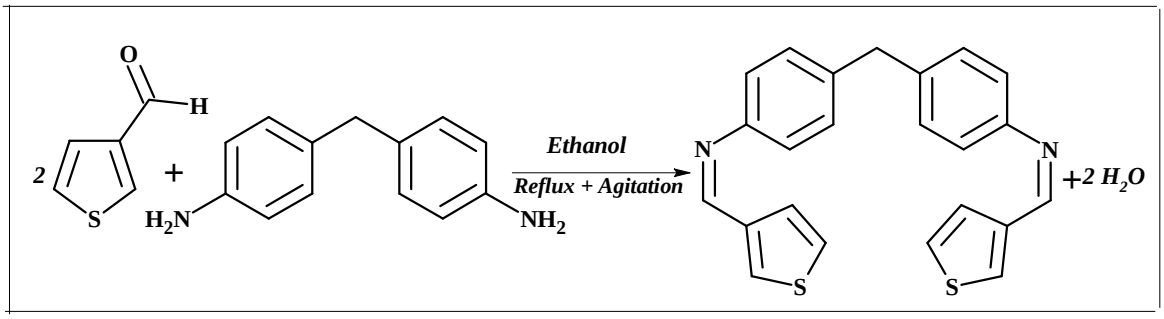


Schéma. III.1. *Réaction de la synthèse du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN).*

La réaction de condensation du 3-carbaxaldéhydethiophene sur le 4.4-'diaminodiphénylméthane suit le mécanisme réactionnel décrit dans le *Schéma. III.2.*

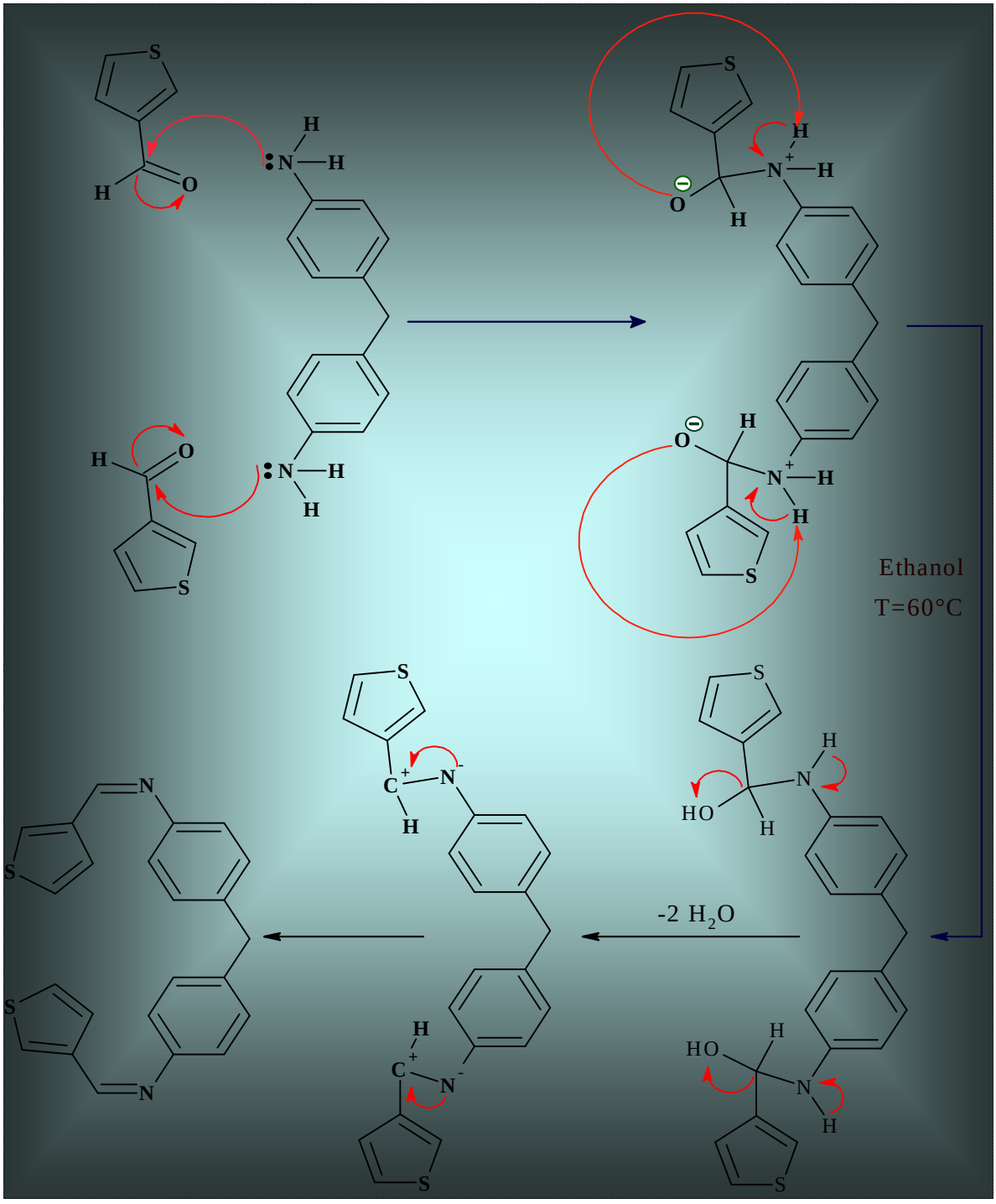
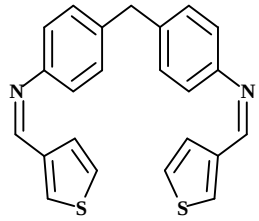


Schéma. III.2. *Le mécanisme réactionnel pour la synthèse du Ligand* $C_{23}H_{18}N_2S_2$.

III. 1. 1. 3. Propriétés du ligand synthétisé

Le ligand préparé est un composé solide, marron, soluble sans agitation et sans chauffage dans les solvants organiques comme le diméthylsulfoxide (DMSO), le dimethylformamide (DMF), l'acetonitrile, l'acétate d'éthyle, toluène …etc. Les propriétés physico-chimiques du ligand synthétisé sont résumées dans le Tableau III.1.

Tableau. III.1 : *Propriétés physico-chimiques du ligand synthétisé.*

Nom et structure Chimique proposée	formule	masse moléculaire *(m/z)* (g/mol)	point de fusion (^{0}C)	Etat physique	abréviation
	$C_{23}H_{18}N_2S_2$	386	133	Solide	SN
4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophene] diphényle diimino methane.					

III. 1. 2. Synthèse des complexes métalliques

La méthode la plus utilisée pour la préparation des complexes métalliques dérivant de base de Schiff, est de mettre en contact des quantités stœchiométriques des sels métalliques et du ligand dans divers solvants [96]. La réaction est réalisée sous agitation et à reflux.

III. 1. 2. 1. Mode opératoire

La synthèse des complexes consiste à dissoudre dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant, 1 mmol (0,386g) de ligand dans 10 ml de éthanol, puis on ajoute goutte à goutte la solution d'un 1mmol de sel de métal hydraté sous forme de chlorure de métal ($MCl_2.6H_2O$, M= Cu, Co et Ni) dissout dans 10 ml de éthanol. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique et à reflux pendant 5heures. Après refroidissement, nous avons récupérés les précipités obtenus par filtration sous vide.

III. 1. 2. 2. Propriétés des complexes synthétisés

Tous les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme de poudres colorées. Dans la plupart des cas, ils ne montrent pas un point de fusion net, mais nous remarquons une décomposition. Ils sont stables et ne nécessitent pas des précautions particulières de conservation. Ils sont tous faiblement solubles dans les solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol et le dichlorométhane à température ambiante. Ils précipitent

même à chaud. En revanche ils sont tous solubles dans le diméthylsulfoxide (DMSO), le dimethylformamide (DMF) et l'acetonitrile. De plus, ils sont insolubles dans le benzène et le Toluène. Le rendement, le point de décomposition et la couleur de chaque complexe synthétisé sont répertoriés dans le tableau. III.2.

Tableau. III.2 : *Données analytiques des complexes métalliques.*

Composés	Couleur	Rendement (%)	Point de décomposition (°C)
Complexe de Cu	noir	43.5	265.20
Complexe de Ni	vert	49.53	389 (fusion)
Complexe de Co	Bleu	31.69	216.89

III. 2. Caractérisation du ligand et ses complexes métalliques

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

- La spectroscopie infrarouge (IR) ;
- La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN^{1}H) ;
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ;
- La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-vis) ;
- La spectroscopie de masse.

La pureté du ligand et ses complexes a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec le dichlorométhane comme éluant.

III. 2. 1. Caractérisation du ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN)

L'enregistrement des spectres infrarouge (IR), UV-visible, résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H), analyse calorimétrique différentielle DSC et spectroscopie de masse *(fig. III.1- fig. III.4)* nous a permis de tirer les informations suivantes (*Tableau. III.3)* sur la structure du ligand.

Tableau. III.3: *Propriétés spectroscopiques et thermiques du Ligand.*

Spectre infrarouge	***Spectre UV-visible***
υ *(HC=N imine) = 1618cm^{-1}*	λ*= 270 nm: Transition* $\pi-\pi*$
υ *(CH) aromatique = 3067 cm^{-1}*	λ*= 313 nm: Transition* $n-\pi*$
υ *(CH$_2$) =1430 cm^{-1}*	
υ. *(CH) aliphatique = 2878 cm^{-1}*	
υ. *(C-S-C) = 848 cm^{-1}*	
υ. *(C=C) = 1500 cm^{-1}*	

Spectre RMN ^{1}H

δ (-CH-S) *Thiophène* = 8.6 ppm (2H)
δ (*CH*=*N*)= 8.1-8.2 ppm (2H)
δ(S-CHCH-) *Thiophène*= 7.5-7.7 ppm (4H)
δ(C-H) $_{Ar}$ = 7.1-7.3 ppm (8H)
δ(CH$_2$)= 4 ppm (2H)

l'analyse calorimétrique différentielle

T_{fusion} =133°C (pic endothermique)

Spectre de masse

Spectre du base : m/z=386($C_{23}H_{18}N_2S_2$)$^+$
Spectre du fragment : m/z=276($C_{18}H_{14}NS$)$^+$
Spectre du fragment : m/z=151(C_8H_9NS)$^+$

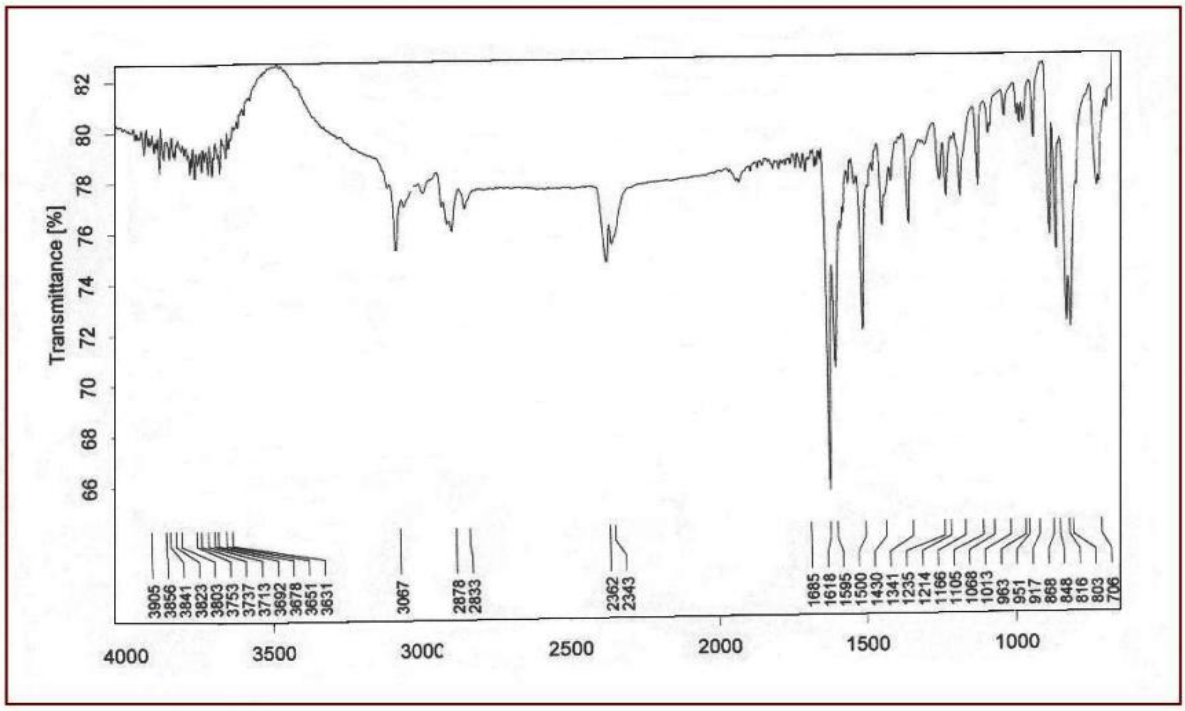


Fig. III.1 : *Spectre infrarouge du ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN).*

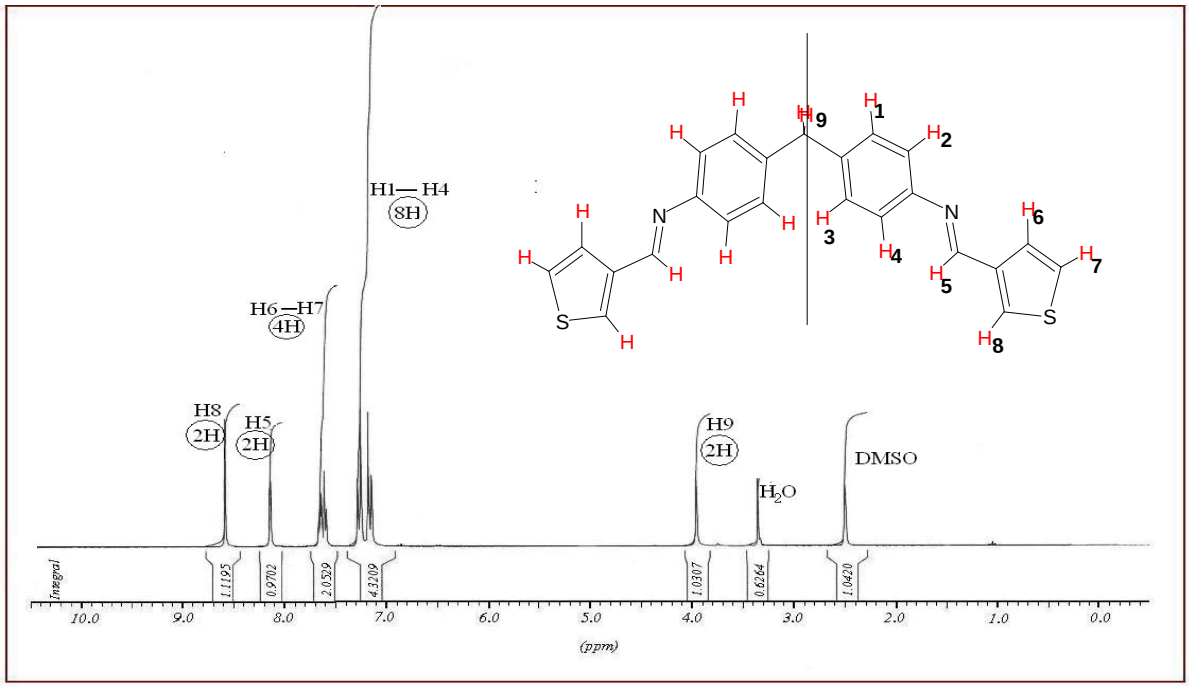


Fig. III.2 : *Spectre RMN-^{1}H du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN).*

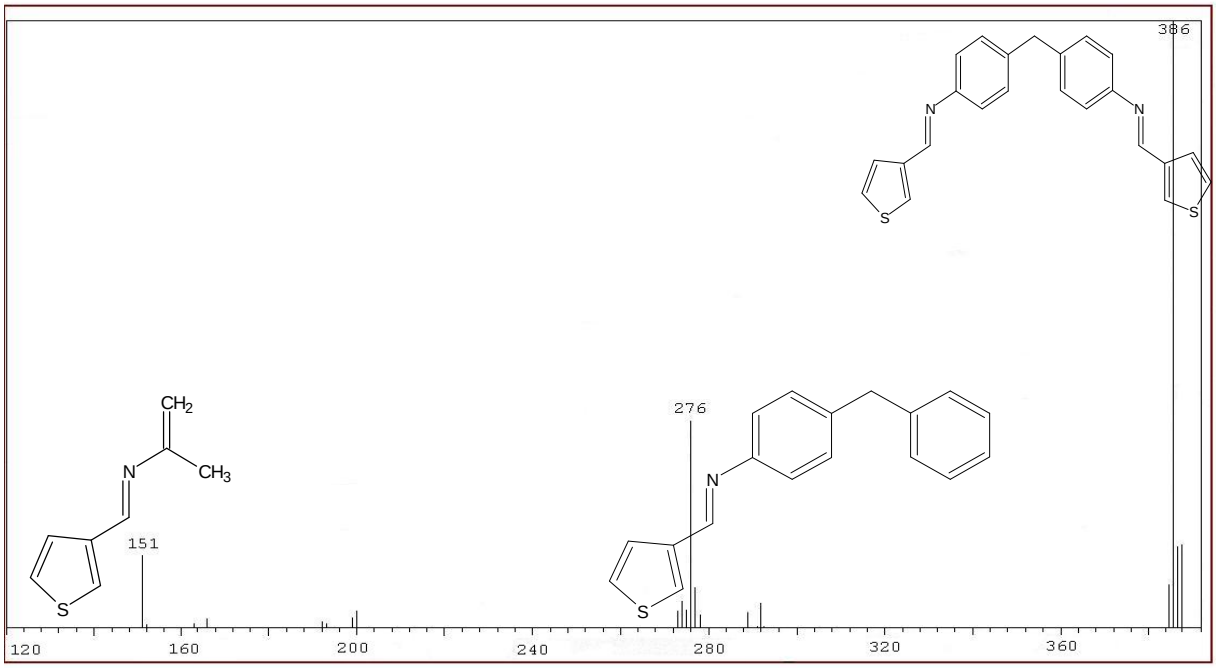


Fig. III.3 : *Spectre de Masse du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN).*

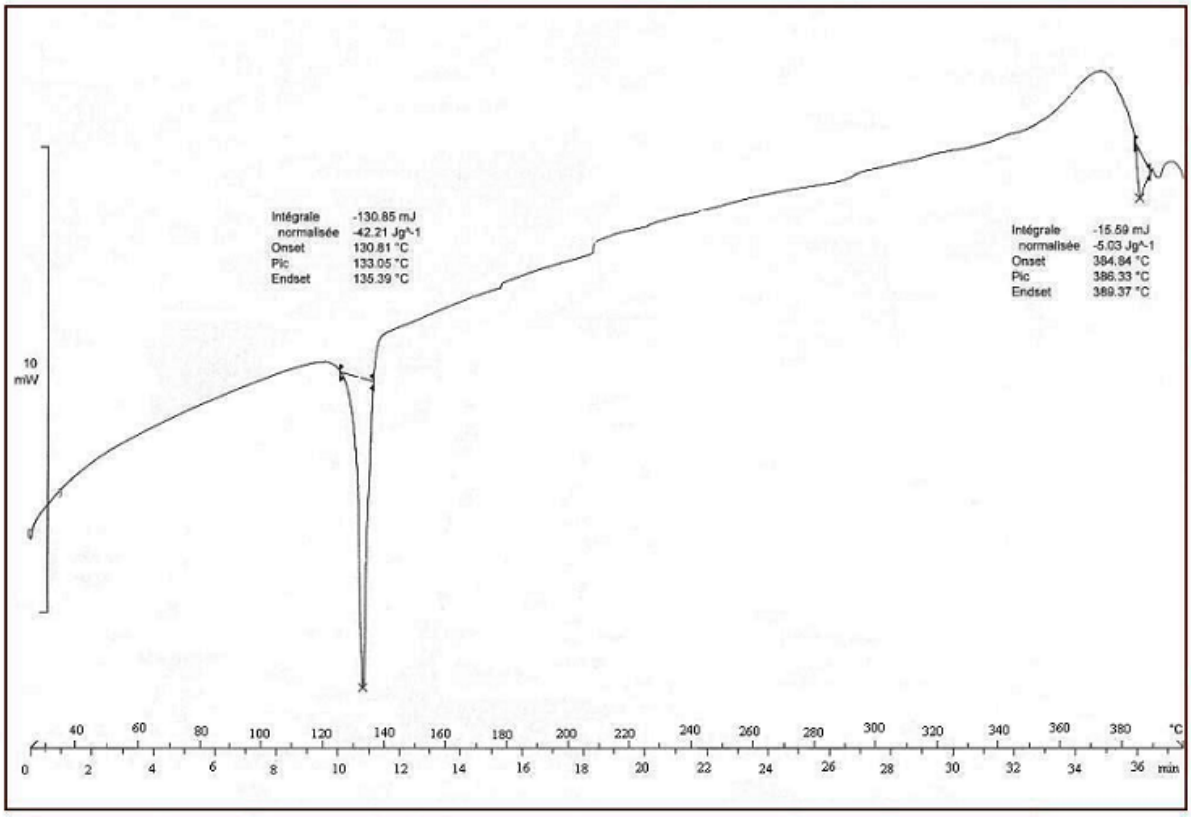


Fig. III.4 : *Thermogramme du DSC de ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN).*

III. 2. 2. Caractérisation du complexe de Cu (II) :

Le complexe de cuivre est de couleur noir, obtenu avec un rendement de 43.5%. Le tableau. III.4 regroupe les résultats d'analyse par les méthodes spectroscopiques : IR, UV-vis, et thermique DSC *(fig. III.5- fig. III.6)*

Tableau. III .4: *Propriétés spectroscopiques et thermiques du complexe de Cuivre.*

Spectre infrarouge	***Spectre UV-visible***
υ *(HC=N imine) = 1614cm^{-1}*	*λ= 266 nm : Transition $\pi-\pi*$*
υ *(CH_2) =1433cm^{-1}*	*λ= 324 nm : Transition $n-\pi*$*
υ *(CH) aliphatique = 2878 cm^{-1}*	
υ *(C-H) aromatique = 3116 cm^{-1}*	
υ. *(C-S-C) = 816 cm^{-1}*	
υ. *(C=C) = 1509 cm^{-1}*	
υ. *N→Cu) = 500-765 cm^{-1}*	

l'analyse calorimétrique differentielle

$T_{décomposition}$ = 276.76 °C (Pic exothermique)

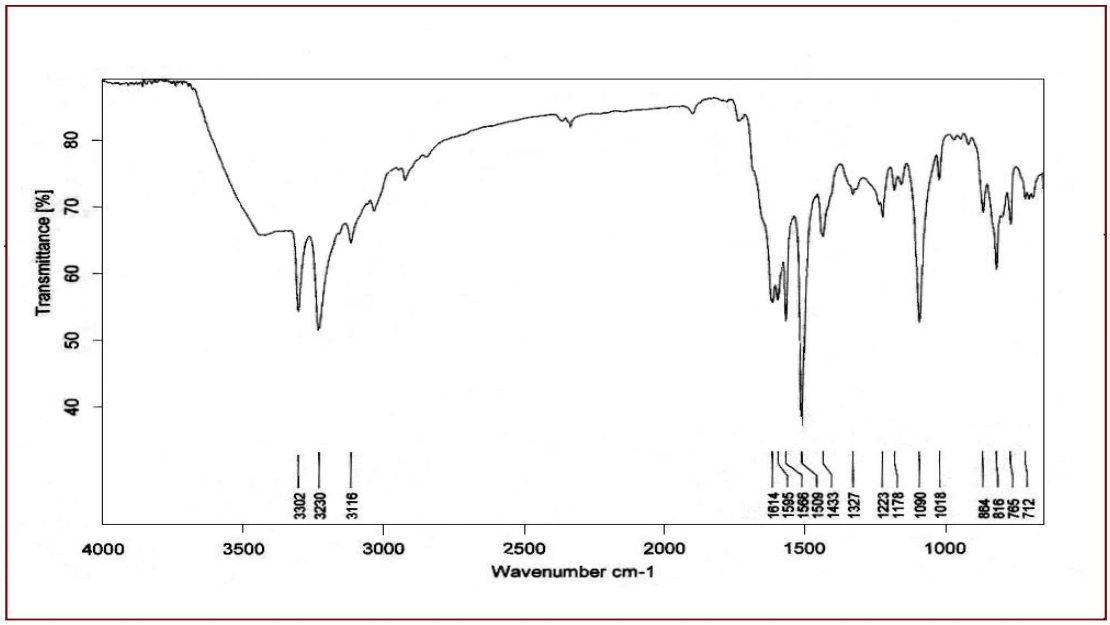


Fig. III.5 : *Spectre infrarouge du complexe de $C_{23}H_{18}N_2S_2CuCl_2$.*

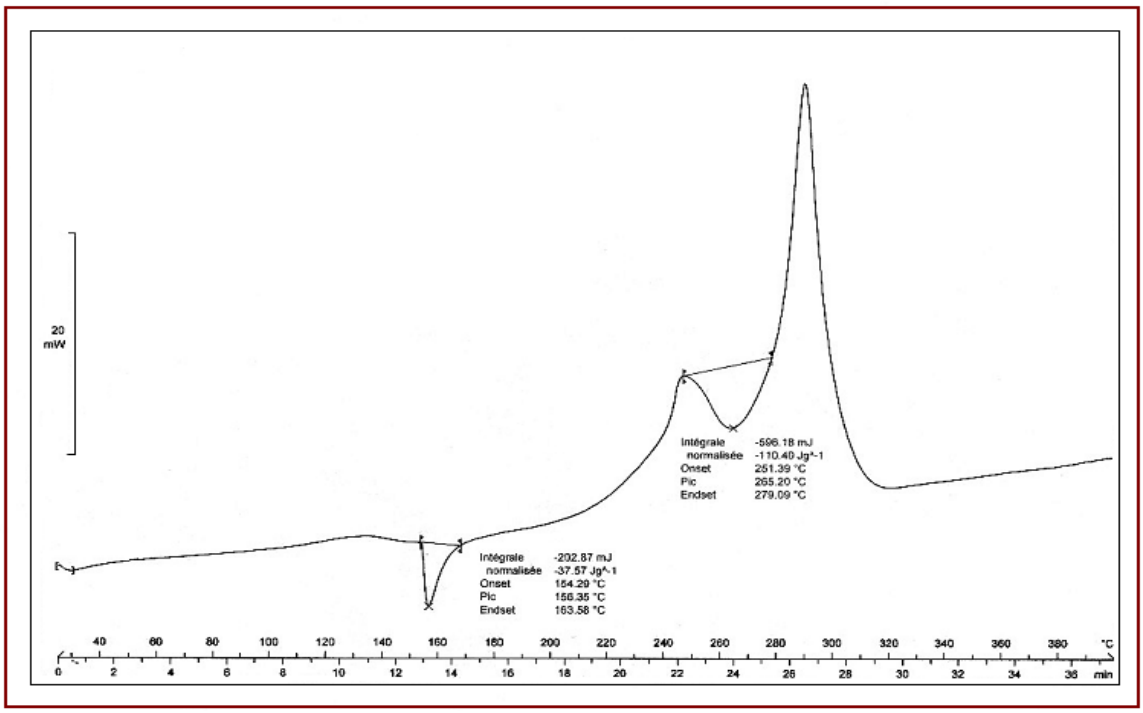


***Fig. III.6** : Thermogramme du DSC du complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2CuCl_2$.*

III. 2. 3. Caractérisation du complexe de Ni (II)

Le complexe du Nickel est de couleur verte, obtenu avec un rendement de 49.53%. Les donnés spectroscopiques et thermiques pour le complexe de Nickel (*fig.III.7- fig.III.8)* sont regroupés dans le tableau.III.5.

***Tableau. III.5:** Propriétés spectroscopiques et thermiques du complexe de Nickel.*

Spectre infrarouge	***Spectre UV-visible***
υ *(CH=N imine) = 1615 cm^{-1}*	λ*= 261.48 nm : Transition* $\pi-\pi^*$
υ *(C-S-C) = 811 cm^{-1}*	λ*= 304.14 nm : Transition* $n-\pi^*$
υ *(C=C) = 1512 cm^{-1}*	
υ *(Cl) = 1027 cm^{-1}*	
υ *(N→Ni) = 600-700 cm^{-1}*	

l'analyse calorimétrique differentielle

T_{Fusion} = 389 °C (Pic endothermique)

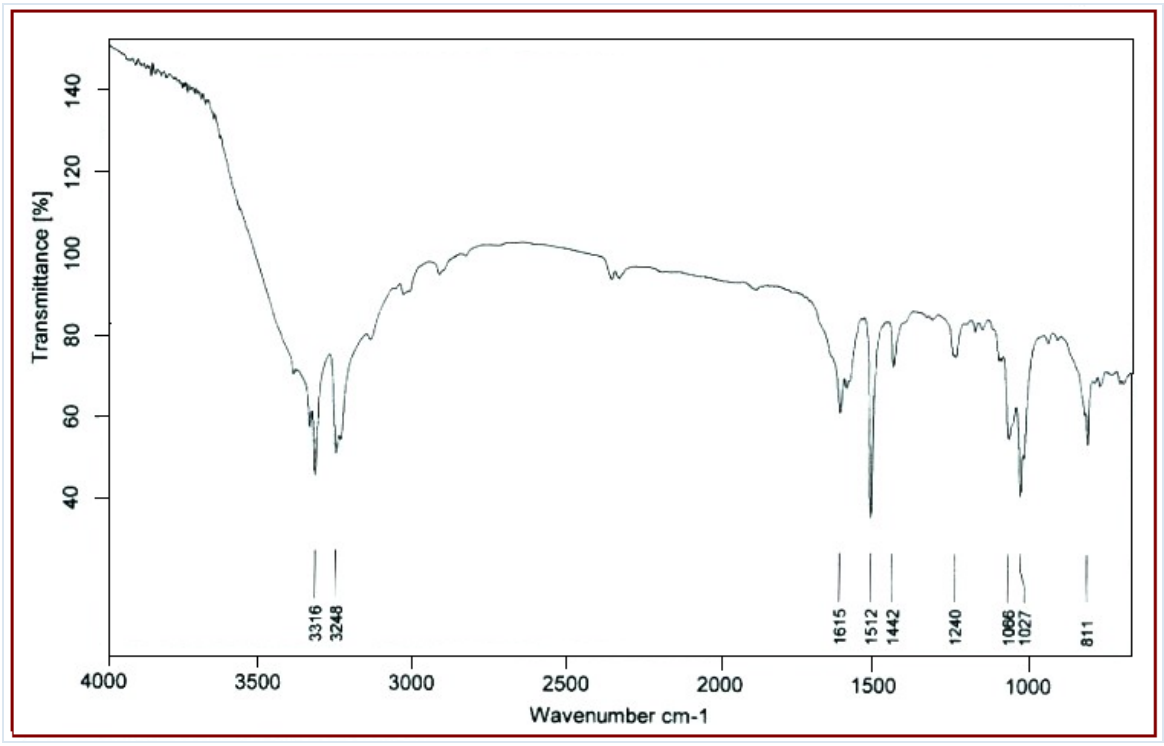


Fig. III.7 : *Spectre infrarouge du complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2NiCl_2$.*

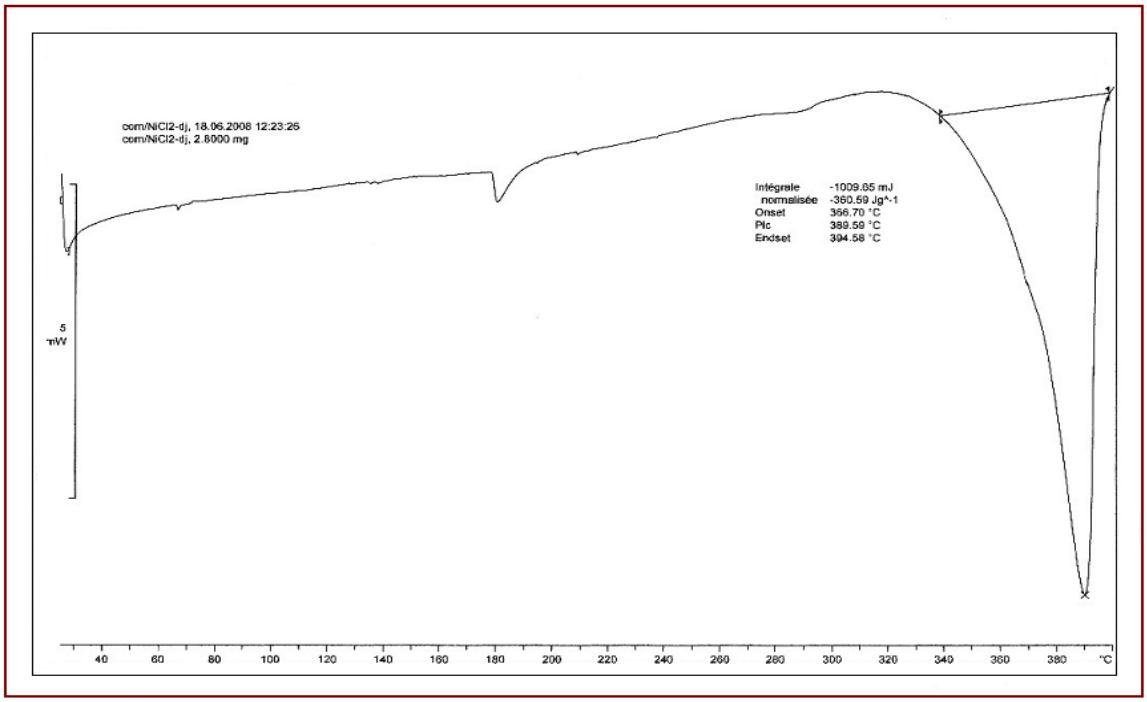


Fig. III.8 : *Thermogramme du DSC du complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2NiCl_2$.*

III. 2. 4. Caractérisation du complexe de Co (II)

Le complexe de Cobalt est de couleur Bleu, obtenu avec un rendement de 31.69%. Les donnés spectroscopiques et thermiques pour le complexe de cobalt *(fig.III.9- fig.III.10)* sont regroupés dans le tableau.III.6.

Tableau. III.6: *Propriétés spectroscopiques et thermiques du complexe de cobalt.*

Spectre infrarouge	***Spectre UV-visible***
υ *(CH=N imine) = 1624* cm^{-1}	λ*= 264.66 nm : Transition* $\pi-\pi^*$
υ *(C-S-C) = 812* cm^{-1}	λ*= 310.50 nm : Transition* $n-\pi^*$
υ *(C=C)=1509* cm^{-1}	
υ *(Cl) = 1084* cm^{-1}	
υ *(N⟶ Co) = 600-700* cm^{-1}	

l'analyse calorimétrique differentielle

$T_{décomposition}$ = 366 °C (Pic exothermique)

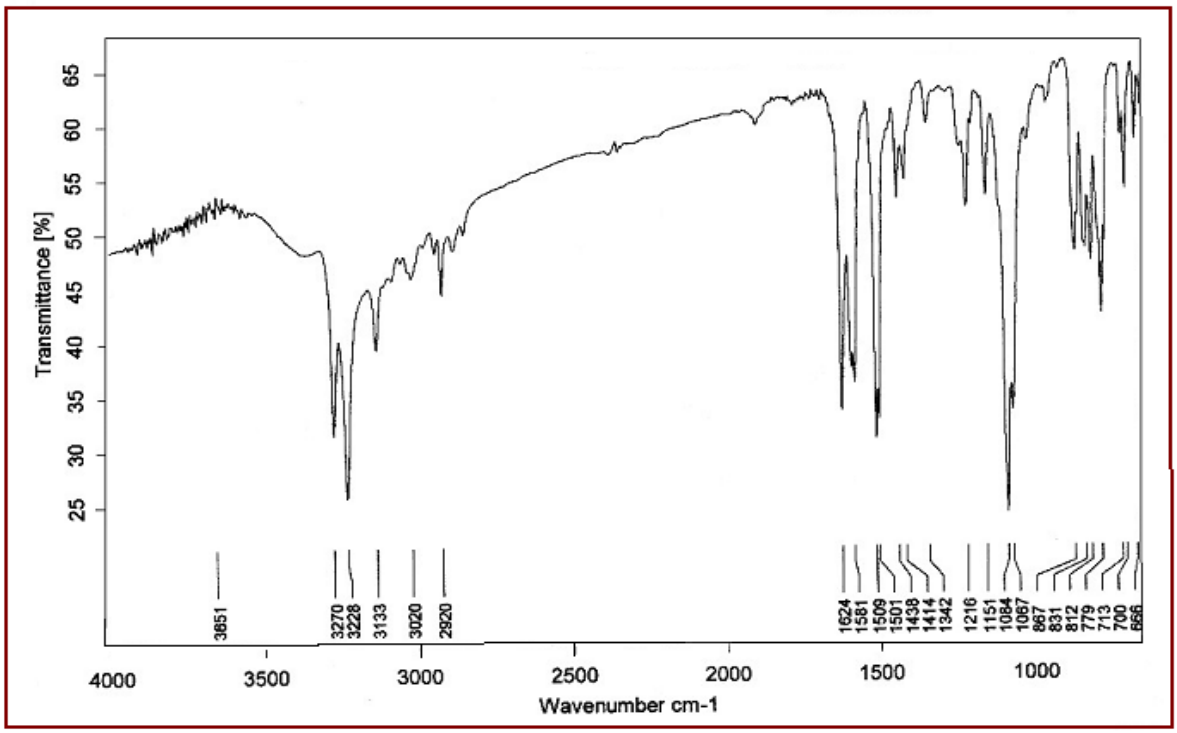


Fig. III.9 : *Spectre infrarouge du complexe* $C_{23}H_{18}N_2S_2CoCl_2$

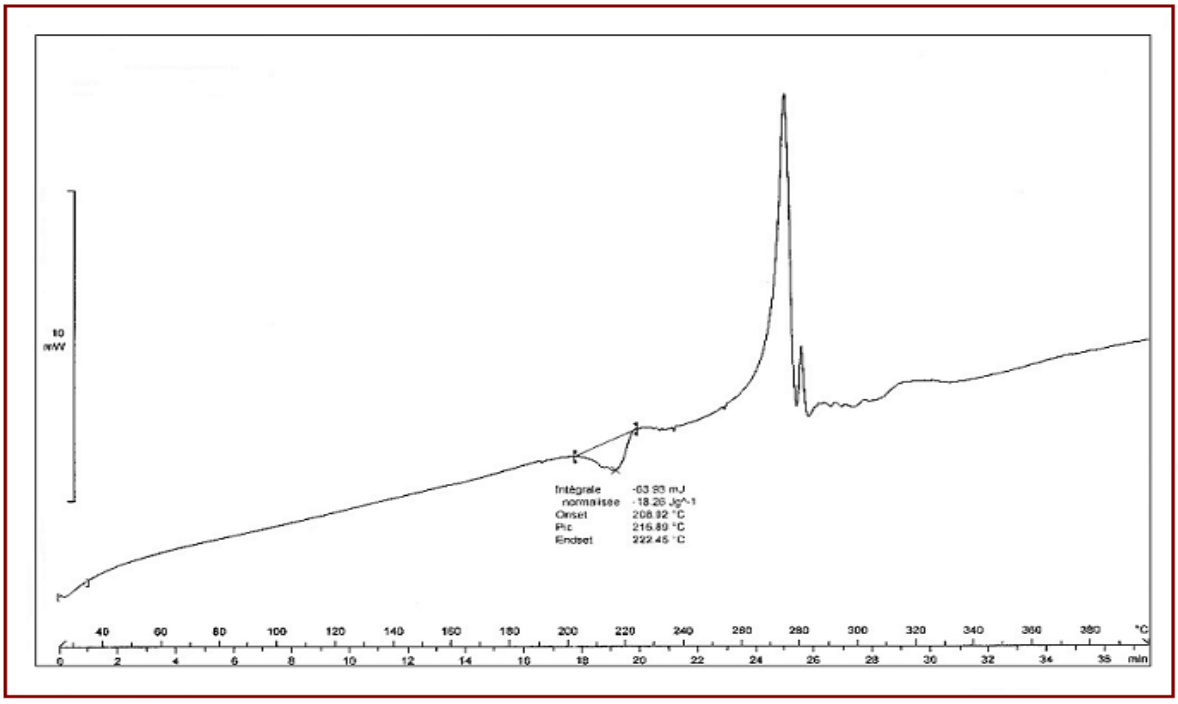


Fig. III.10 : *Thermogramme du DSC du complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2CoCl_2$*

III. 2. 5. Discussion des résultats

III. 2. 5. 1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infra rouge du ligand et ses complexes de Cu(II) Ni (II) et Co (II) enregistrés dans le domaine de 4000 à 500 cm^{-1} montrent une bande intense située à 1618cm^{-1} assignée à la fonction imine (CH = N) [97,98], qui subit un déplacement bathochrome dans le cas de complexe Co (II), par contre dans le cas des complexes de Cu (II) et de Ni (II) il y a un déplacement hypsochrome confirmant la coordination des cations métalliques avec la fonction imine [99]. La bande d'absorption observée vers 3000-3100 cm^{-1} caractéristique à la vibration des -C-H aromatiques. Cependant la bande observée à 1500 cm^{-1} attribuée à la fonction C=C dans le ligand subit un léger déplacement après complexation. La bande caractéristique du groupement thiophène situé à 848 cm^{-1}, se déplace vers les valeurs les plus inferieures. Ce déplacement peut être expliqué par la formation des liaisons entre les cations métalliques et les groupements donneurs du ligand.

Les bandes d'absorption du groupement chlorure dans le cas des complexes apparaissent à 1000 et 1100 cm^{-1}. La coordination des ions métalliques avec les sites donneurs du ligand est confirmée par l'apparition des bandes d'absorption de faible intensité entre 500 et 650 cm^{1} [100-102].

Les fréquences importantes d'absorption infrarouge (IR), du ligand et ses complexes selon leurs assignements sont illustrées *dans le tableau.III.7.*

Tableau. III.7 : *Les bandes d'absorption en cm^{-1} des spectres infrarouge.*

composés	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(M-Cl)	ν(C-S-C)
ligand	1618	1500	-	848
Complexe de Cu (II)	1614	1509	1090	816
Complexe de Ni (II)	1615	1512	1027	812
Complexe de Co (II)	1624	1509	1084	811

III. 2. 5. 2. Spectroscopie UV-vis

Les spectres d'absorption UV-vis du ligand et ses complexes, enregistrés dans le même domaine (200-800 nm) dans le DMSO, présentent des bandes entre 260 nm et 280 nm qui sont attribuées aux transitions π-π* du cycle aromatique. La bande située entre 300 et 330 nm est due au transitions n-π* des cycles du thiophène .Cette bande est faiblement décalée dans le cas des complexes.

III. 2. 5. 3. Spectroscopie RMN^{1}H

Le spectre RMN ^{1}H du ligand présente un singulier à 2.5 ppm correspondant au solvant DMSO, et un signal de (2H) sous forme de singulier à 4 ppm du groupe CH_2 et un signal de deux doublets à 7,25 ppm du cycle aromatique. Compte tenu de l'intensité et du nombre de protons mis en jeu (8H) dans ce signal, ceci confirme que nous avons deux cycles aromatiques symétriques. Cependant Les signaux de (4H) sous forme de deux doublets situés entre 7,5-7,7 ppm indiquent la présence de deux groupements (C-H) du cycle thiophène. Le signal situé à 8,15 ppm indique la présence de la fonction imine C=N, et le singulier de (2H) situé à 8,6 ppm exprime l'existence du groupement (C-S) du thiophène [103].

III. 2. 5. 4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les Thermogrammes du ligand et ses complexes sont enregistrés entre 25 °C et 400°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/ mn.

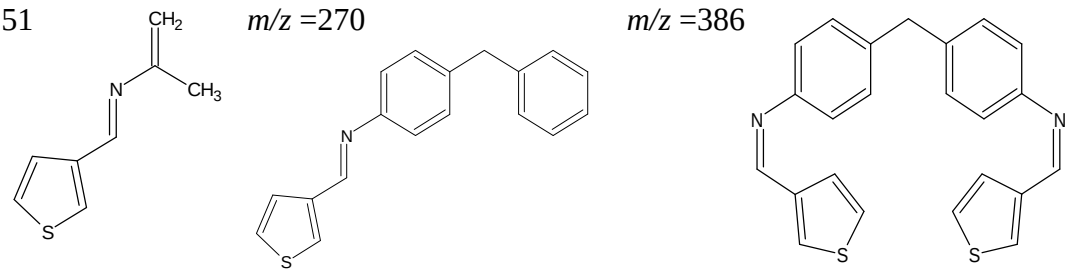
L'analyse thermique du ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$, montre un pic endothermique observé à 133°C attribué à son point de fusion.

Les analyses thermiques des complexes présentent un pic endothermique situé à 389 ^{0}C *(fig.III.8*) pour le complexe de Ni (II), et des pics exothermiques situés respectivement à 276 et 366 °C pour les complexes de Cu (II) et Co (II) dus à leurs décompositions. Cette analyse montre que le complexe de Ni (II) est le plus stable.

III. 2. 5. 4. Spectroscopie de masse

La masse moléculaire exacte du ligand 4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophene] diphényle diimino méthane synthétisé est confirmé par spectroscopie de masse. Le spectre de masse présente un pic de base à m/z = 386 indique la masse moléculaire du ligand et deux pics à m/z =270 et 151 montrent les fragments suivants :

m /z =151 *m/z* =270 *m/z* =386



Pour compléter cette étude structurale il nous a paru utile de connaître le comportement électrochimique du ligand et ses complexes synthétisés.

III. 3. Etude du comportement électrochimique du ligand et ses complexes métalliques en milieu organique

L'étude du comportement électrochimique du ligand et ses complexes métalliques Cu (II), Ni (II) et Co (II) à une concentration comprise entre $2{,}5.10^{-3}$ et 5.10^{-3}M, a été effectué par voltamperometrie cyclique en milieu dimethylformamide (DMF), en présence de tétrabutylammonium perchlorate (DMF -TBAP 0,1M) sur une électrode de carbone vitreux (diamètre de 2 mm). Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS). La vitesse de balayage des potentiels est généralement de 100 mV/s

III. 3. 1. Comportement électrochimique du ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (SN)

Le comportement électrochimique de notre produit a été étudié par voltamperometrie cyclique en milieu organique sur électrode au carbone vitreux. Le domaine de stabilité se situe entre +1800 et -1800 mV/ECS pour le système (DMF- TBAP 0.1M) avec la vitesse de balayage v =100 mV/s *(fig. III.11).*

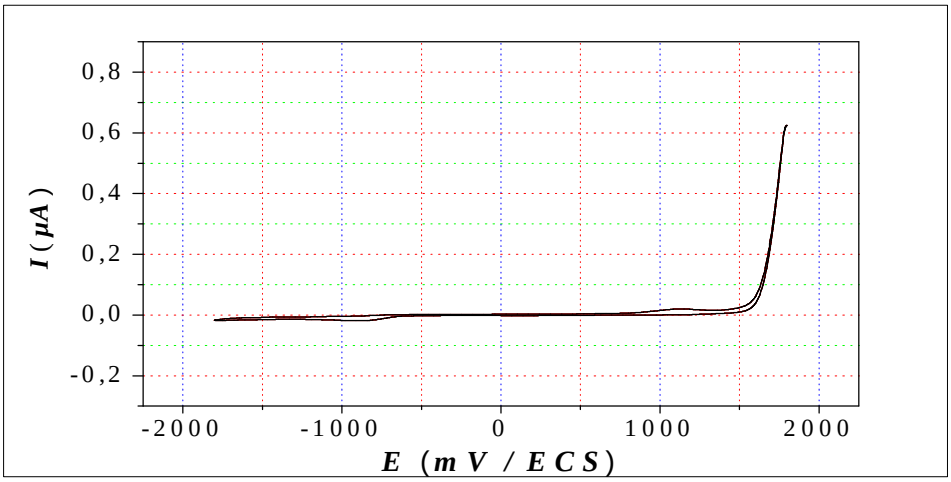


Fig. III.11 : *Voltampérogramme cyclique du sel support (TBAP) 0.1M, dans le DMF enregistrés entre -1800 et 1800 mV/ECS sur électrode de carbone vitreux (CV) à vitesse de balayage v=100mV/s.*

Le Voltampérogramme cyclique de l'oxydation électrochimique du ligand (SN) 5.10^{-3}M sur électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage v =100 mV/s, enregistré entre 0 et +1500 mV/ECS, montre un pic anodique situé à 930 mV/ECS attribué à l'oxydation du groupement thiophène [104].

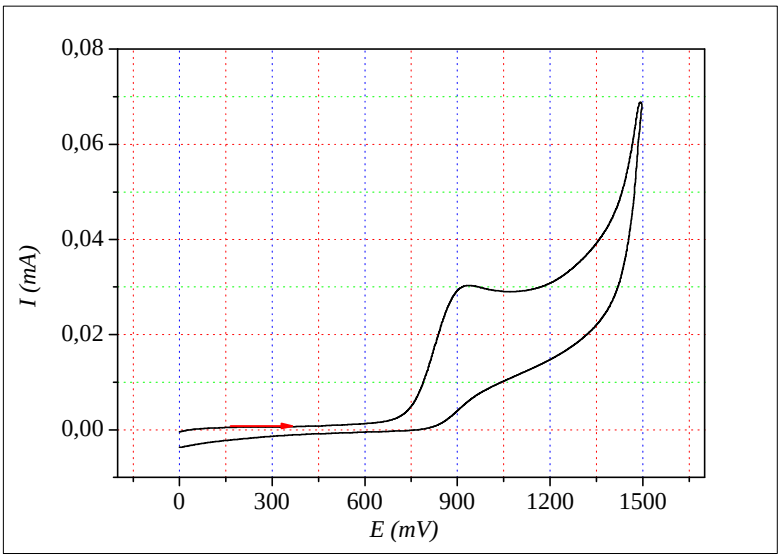


Fig. III.12 : *Voltampérogramme cyclique du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (5.10^{-3}M) dans le DMF-TBAP (0,1M), Enregistré entre 0 et +1500 mV/ECS, v=100mV/s, ET : CV, E.R : ECS.*

La figure. III.13 présente le Voltampérogramme cyclique du ligand enregistré entre -1600 et +1300 mV/ECS. Au balayage cathodique, on observe un seul pic situé a -860 mV/ECS dû à la réduction de la fonction imine (C=N) [105, 106].

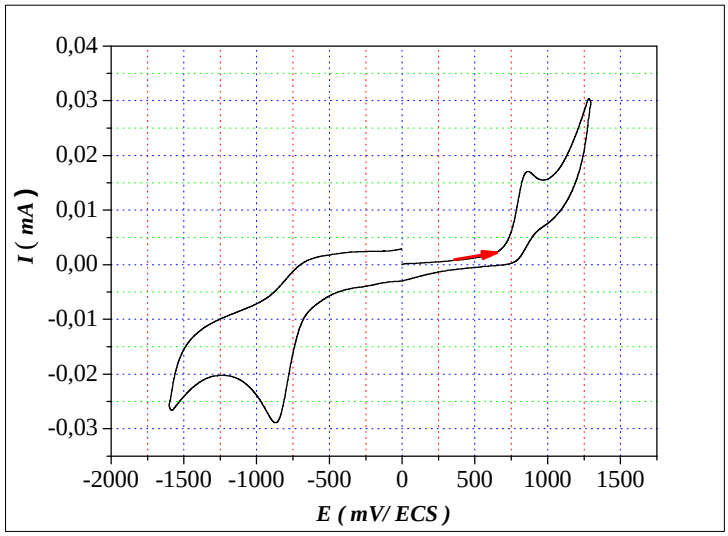


Fig.III.13 : *Voltampérogramme cyclique du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (5.10^{-3}M) dans le DMF-TBAP (0,1M), enregistré entre -1600 et 1300 mV/ECS, v=100mV/s, ET : CV, E.R : ECS.*

L'application de balayages successifs effectués entre 0 et +1500 mV/ECS (*fig. III.14*) indique la diminution de l'intensité du pic d'oxydation du groupement thiophène. Ceci suggère un phénomène de blocage partiel qui se produit sur la surface de l'électrode.

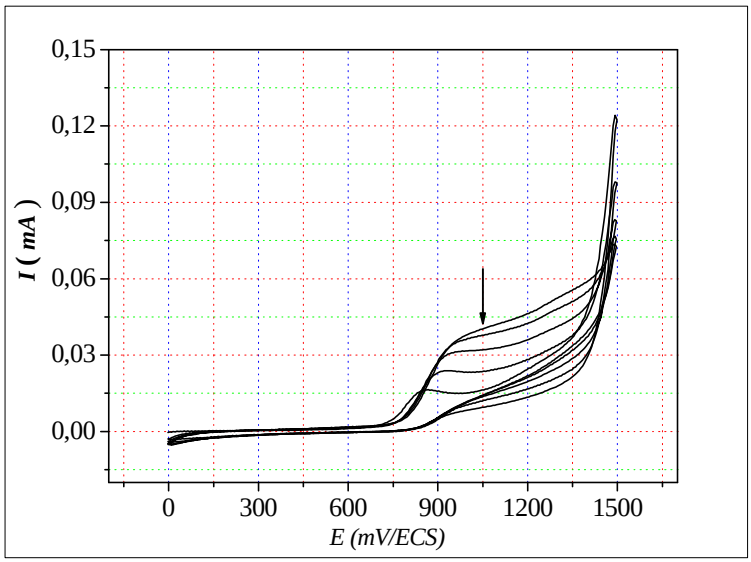


Fig. III.14 : *Voltampérogramme successif du Ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (5.10^{-3}M) dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre 0 et +1500 mV/ECS, v=100mV/s, ET : CV, E.R : ECS.*

Pour comprendre le processus mécanistique de l'oxydation du groupement thiophène du ligand nous avons étudié l'évolution du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage *(fig. III.15).*

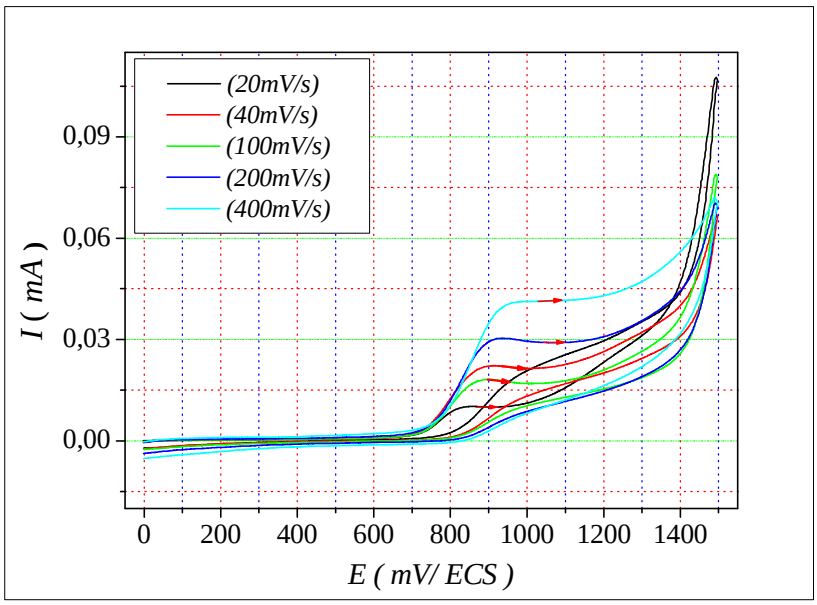


Fig. III.15 : *Evolution des Voltampérogramme cycliques du ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (5.10^{-3}M) dans DMF-TBAP (0.1M) enregistrés entre 0 et +1500 mV/ECS en fonction de différentes vitesses de balayage, ET : CV, E.R : ECS.*

Le tracé de la courbe $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe presque par l'origine *(fig. III.16) ceci indique que le processus est purement diffusionnel.*

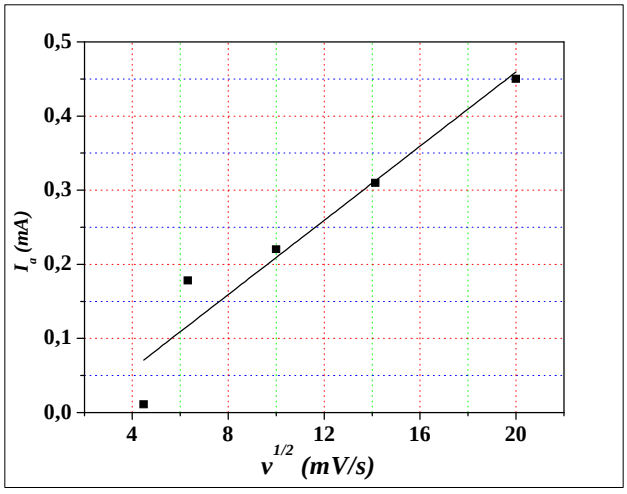


Fig. III.16 : *Représentation graphique d'Ipa= f ($V^{1/2}$), pour le ligand $C_{23}H_{18}N_2S_2$ (5.10^{-3}M) dans le DMF- TBAP (0.1M).*

III. 3. 2. Comportement électrochimique du complexe de Cu(II) :

Le Voltampérogramme cyclique de la réduction électrochimique effectuée entre 0 et -1700mV/ECS présente deux pics cathodiques situés à -836 et à -1325 mV/ECS *(fig III.17.a)*, attribués respectivement à la réduction du groupement imine (C=N) du ligand dans le complexe, et au dépôt du cuivre complexé [107].

Le Voltampérogramme cyclique de l'oxydation électrochimique du complexe de cuivre (II) $2{,}5.10^{-3}$M sur carbone vitreux à une vitesse de balayage 100 mV/s entre 0 et +1700 mV/ECS *(fig. III.17.b)* , montre trois pics anodiques, le premier quasiréversible *(fig.III.18)* situé à 500 mV/ECS et le deuxième irréversible à 870 mV/ECS correspondent au transfert monoelectronique des couples $[Cu^{(0)}(SN)Cl_2 / Cu^{(II)}(SN)Cl_2]$ et $[Cu^{(II)}(SN)Cl_2 / Cu^{(III)}(SN)Cl_2]$ dans le complexe, et le dernier situé à 1340 mV/ECS est dû à l'oxydation du groupement de thiophène dans le complexe [108- 110].

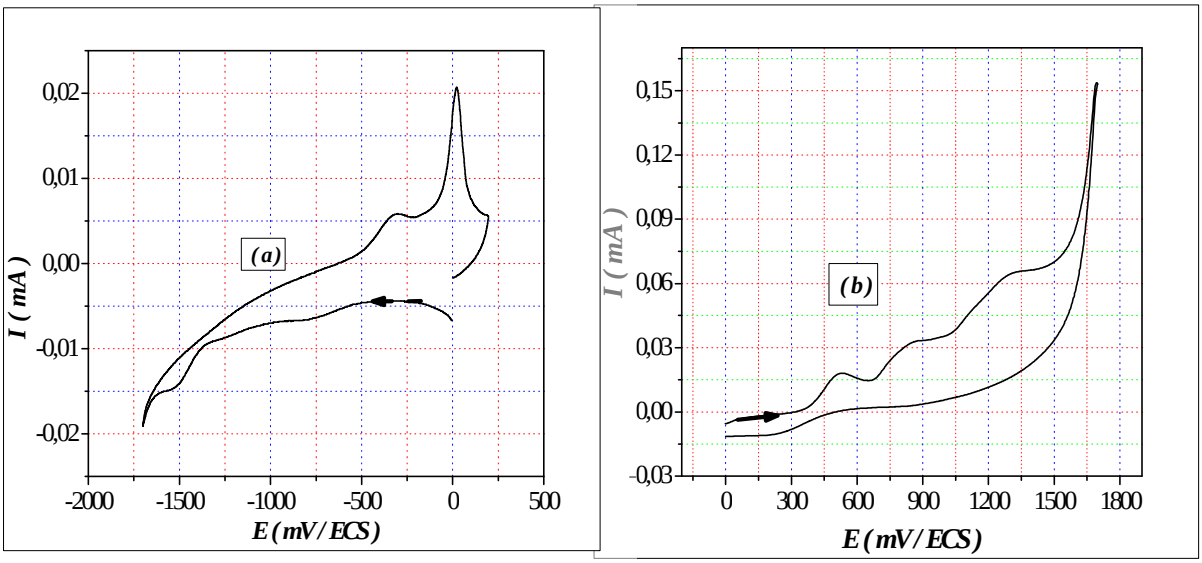


Fig. III.17 : *Voltampérogramme cyclique du complexe de Cu (II) ($C_{23}H_{18}N_2S_2CuCl2$) 5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP (0,1M), v=100 mV/s, ET : CV, E.R : ECS,* ***(a)*** *: enregistré entre 0 et -1700 mV/ECS.* ***(b)*** *enregistré entre 0 et 1700 mV/ECS.*

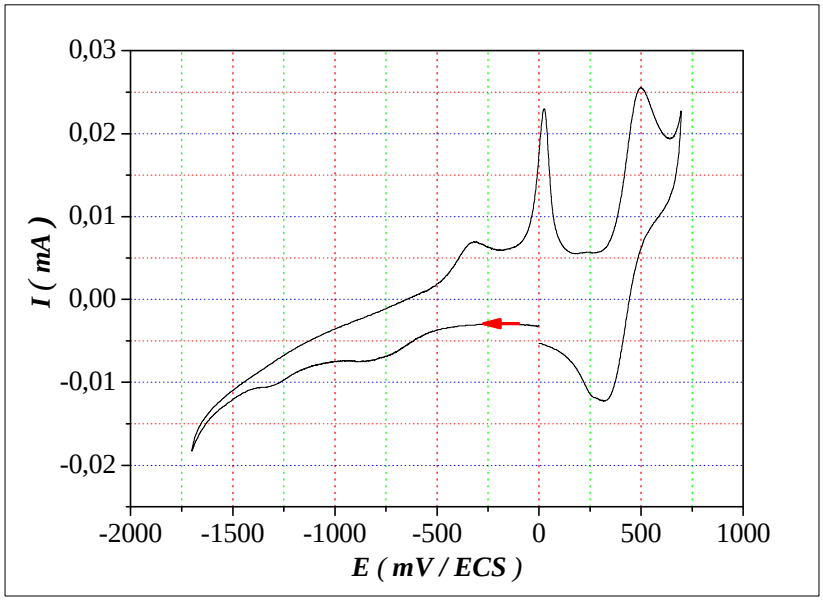


Fig. III.18 : *Voltampérogramme cyclique du complexe de Cu (II) ($C_{23}H_{18}N_2S_2CuCl_2$) 5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP (0,1M), enregistré entre -1700 et +800 mV/ECS, v=25 mV/s, ET : CV, E.R : ECS.*

La figure III.19. Montre l'évolution de l'intensité du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage, on constate d'une part la diminution de l'intensité du courant de pic situé à 50 mV/ECS et d'autre part l'augmentation de l'intensité du courant du pic du couple redox du complexe [$Cu^{(II)}(SN)Cl_2$ / $Cu^{(III)}(SN)Cl_2$] dans le complexe.

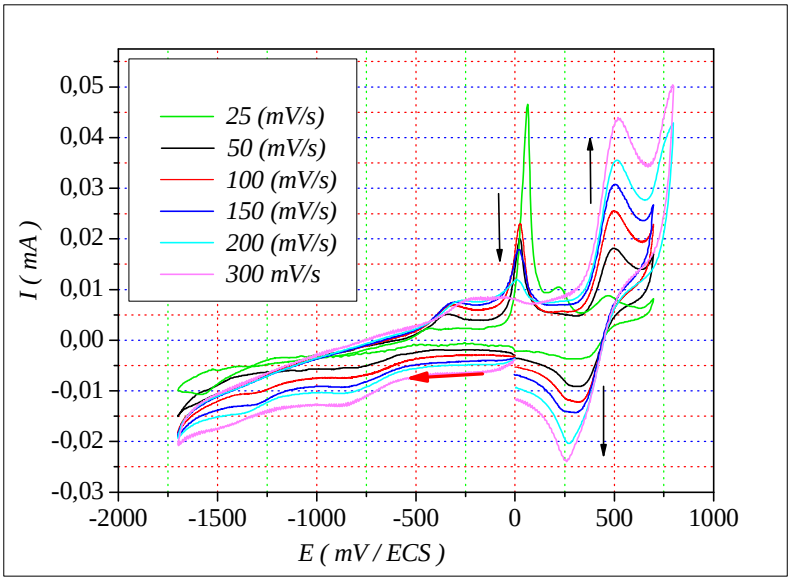


Fig. III.19. *Les Voltampérogrammes cycliques du complexe de Cu (II) ($C_{23}H_{18}N_2S_2CuCl_2$) enregistrés dans DMF-TBAP (0.1M) entre -1700 et 800 mV/ECS sur l'électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage.*

L'enregistrement voltampérométriques en limitant le domaine de balayage des potentiels cathodiques (court temps de réaction) fait la disparition totale du pic de réoxydation situé a +50 mV/ECS. Ce pic est identifié comme étant celui du Cu (II) provenant de l'oxydation du cuivre déposé du complexe de Cu (II) à -1325 mV/ECS [107].

Le tracé de l'évolution de l'intensité du pic d'oxydation du couple redox du complexe [Cu(II) / Cu (III)] en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une droite qui passe par l'origine *(fig. III.20, Tableau. III.8)*. Ceci confirme que le processus à l'électrode est purement diffusionnel.

Tableau. III.8: *Evolution des principaux paramètres électrochimiques du complexe de Cu(II).*

V (mV/s)	$v^{1/2}$ *(mV/s)*	*Log (v)*	I_{pa}*(mA)*	I_{pc} *(mA)*	E_{pa} *(mV)*	E_{pc} *(mV)*	E_{pc}- E_{pa}
25	5.00	1.39	0.00567	-0.00308	499.35	306.01	193.29
50	7.07	1.69	0.00784	-0.00472	508.82	291.82	217.00
100	10.00	2.00	0.01099	-0.00668	520.65	282.35	238.30
200	14.14	2.30	0.01578	-0.00894	541.17	268.14	273.03
300	17.32	2.47	0.01991	-0.01029	549.06	260.25	288.88
500	22.36	2.69	0.02451	-0.01209	565.63	245.16	320.47

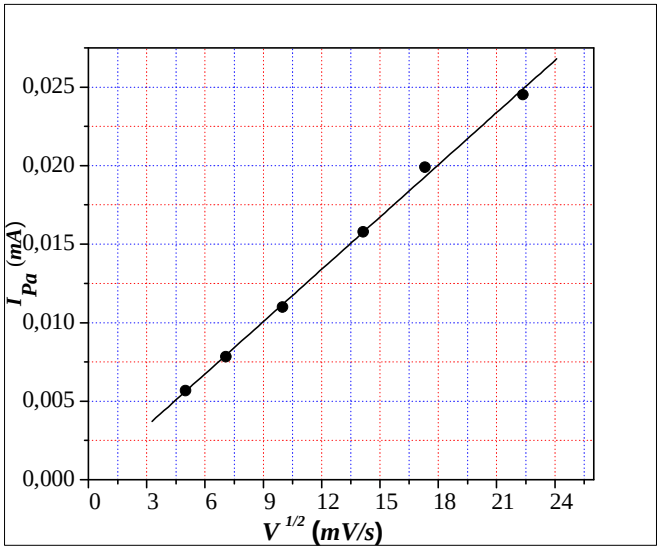


Fig. III.20 : *Représentation graphique de fonction I_{Pa}= f ($V^{1/2}$), pour le complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2$, 5.10^{-3}M dans le DMF- TBAP (0.1M).*

III. 3. 3. Comportement électrochimique du complexe de Ni (II) :

Le Voltampérogramme cyclique obtenu du complexe de Ni (II) (5.10^{-3}M) dans le DMF-TBAP 0,1M à la vitesse de balayage de 100 mV/s, sur électrode de carbone vitreux enregistré entre -1700 et 1700 mV/ECS (*fig. III.21-22*) présente deux pics cathodique situé à -760 et à -1480 mV/ECS correspondent à la réduction du groupement imine dans le complexe et au couple [$Ni^{(II)}(SN)Cl_2$ / $Ni^{(0)}(SN)Cl_2$] respectivement. Au balayage retour apparaît trois pics d'oxydation, le premier vers -160 mV/ECS dû à l'oxydation du Nickel déposé à -1480mV/ECS [$Ni^{(0)}(SN)Cl_2$ / $Ni^{(II)}(SN)Cl_2$], le deuxième à 775 mV/ECS correspond à l'oxydation du complexe [$Ni^{(II)}(SN)Cl_2$ / $Ni^{(III)}(SN)Cl_2$] [111], et le dernier à 1340 mV/ECS dû à l'oxydation du groupement thiophène dans le complexe.

On remarque qu'il y'a un déplacement des pics de réduction du groupement imine et d'oxydation du groupement thiophène par rapport au ligand ce qui indique que la complexation à lieu sur l'azote et le soufre des groupements imine et thiophène.

Une autre caractéristique de ces Voltampérogrammes est la présence d'un nœud de croisement des branches cathodiques et anodiques dû aux phénomènes de nucléation et de croissance [112, 113]

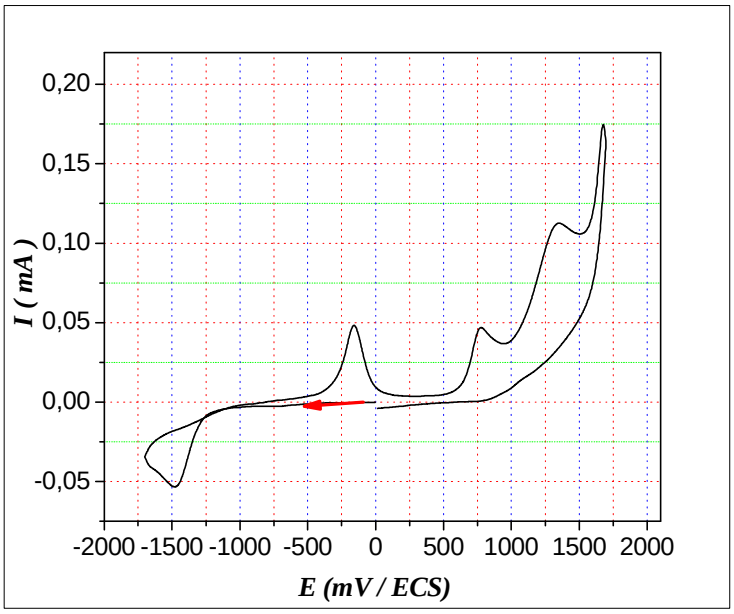


Figure. III.21. *Voltampérogramme cyclique du complexe Ni (II)* ($C_{23}H_{18}N_2S_2NiCl_2$) *5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP (0,1M) enregistré entre -1700 et1700mV/ECS, v=100mV/s, ET : CV, E.R : ECS*

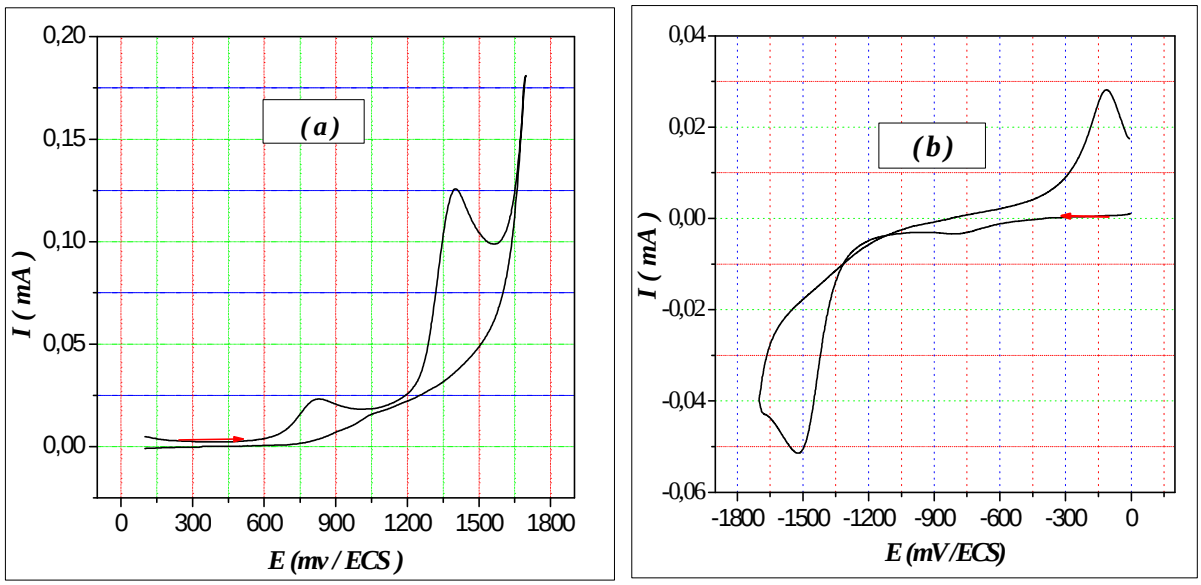


Fig. III.22. *Voltampérogramme cyclique du complexe de Ni (II)* ($C_{23}H_{18}N_2S_2NiCl_2$) *5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP (0,1M), v=100mV/s, ET : CV, E.R : ECS.*

(a) *: enregistré entre 100 et 1700 mV/ECS.* ***(b) :*** *enregistré entre 0 et -1700mV/ECS.*

III. 3. 4. Comportement électrochimique du complexe de Co(II) :

Le Voltampérogramme enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS du complexe de Co (II) présente un pic cathodique irréversible situé à -800 mV/ECS *(fig.III.23)*, correspondant à la réduction du groupement imine dans le complexe et un nœud de croisement correspond aux phénomènes de nucléation et de croissance [112, 113].

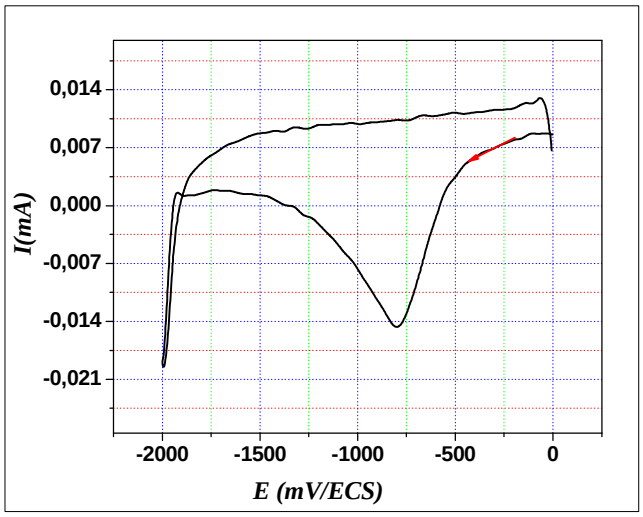


Fig. III.23 : *Voltampérogramme cyclique du complexe $C_{23}H_{18}N_2S_2CoCl_2$, 5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP(0,1), Enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS la vitesse de balayage v=50mV/s, ET : CV.*

Dans le domaine d'exploitation allant de 0 à +1600 mV/ECS le Voltampérogramme cyclique du complexe de Co (II) présente deux pics irréversibles d'oxydation situés à 900 et 1300 mV/ECS (*fig. III.24*), le dernier est attribué a l'oxydation du groupement thiophène.

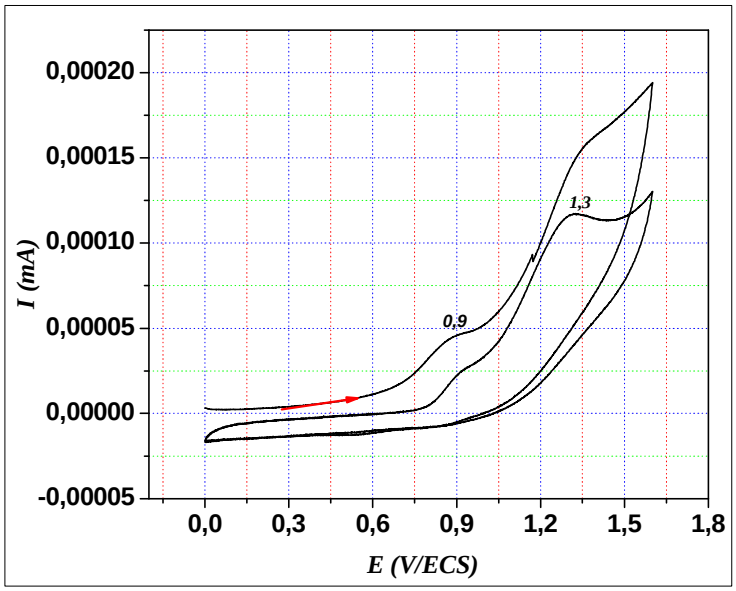


Fig. III.24 : *Voltampérogramme cyclique du Complexe de Co (II) ($C_{23}H_{18}N_2S_2\,CoCl_2$) 5.10^{-3}M dans le DMF-TBAP (0,1), Enregistré entre 0 et 1600mV la vitesse de balayage v=50 mV/s, ET : CV*

III. 4. Etude de l'effet inhibiteur de 4,4'-bis [3-carbaxaldéhydethiophene] diphényle diimino méthane (SN) sur la corrosion de l'acier au carbone X52 dans un milieu acide

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet inhibiteur d'un nouveau Ligand base de Schiff synthétisé au niveau de notre laboratoire le 4,4'-bis [thiophène -3, carboxaldehyde] diphényle méthane imine (SN) sur la corrosion de l'acier au carbone X52 dans les milieux HCl (1M) et H_2SO_4 (1M) en utilisant différentes techniques, comme le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III. 4. 1. Mesures Chronopotentiométriques

La figure. III.25. Représente la variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode d'acier au carbone X52 dans une solution de HCl (M) en absence d'inhibiteur (SN)

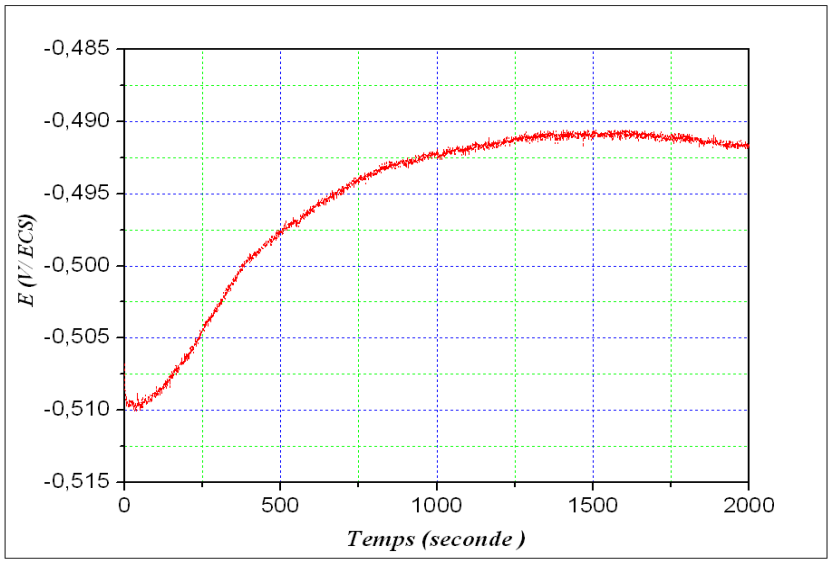


***Fig. III.25** : Variation d'E_{corr} avec le temps d'une électrode d'acier au carbone X52 dans une solution de HCl (M)*

En absence d'inhibiteur (SN), E_{corr} se déplace, vers des valeurs plus négatives pendant quelques secondes, ensuite il devient plus positif pendant les premières 25 minutes. La variation juste après l'immersion de l'électrode peut être expliquée par la dissolution de la couche d'oxyde native, c'est-à-dire celle formée pendant le transfert de l'électrode entre le polissage et la cellule électrochimique. La variation ultérieure, le déplacement de potentiel vers des valeurs plus positives, est souvent associée à la formation d'un film protecteur à la surface. Après cette période transitoire, E_{corr} devient stable.

III. 4. 2. Les courbes de polarisation

En générale l'efficacité de la substance organique utilisée comme inhibiteur pour la corrosion des métaux dépend de sa structure et de sa taille, la nature du métal et autres conditions expérimentaux, comme la concentration de l'inhibiteur, la température du milieu [114- 116]. Pour étudier l'influence de ces facteurs sur la corrosion de l'acier au carbone X52 en milieu acide, on a utilisé la méthode des droites de Tafel.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier au carbone X52 dans HCl (1M) et dans H_2SO_4 (1M), en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (SN), après 30 min d'immersion au potentiel de circuit ouvert, à température ambiante sont illustrées dans la figure III.26.

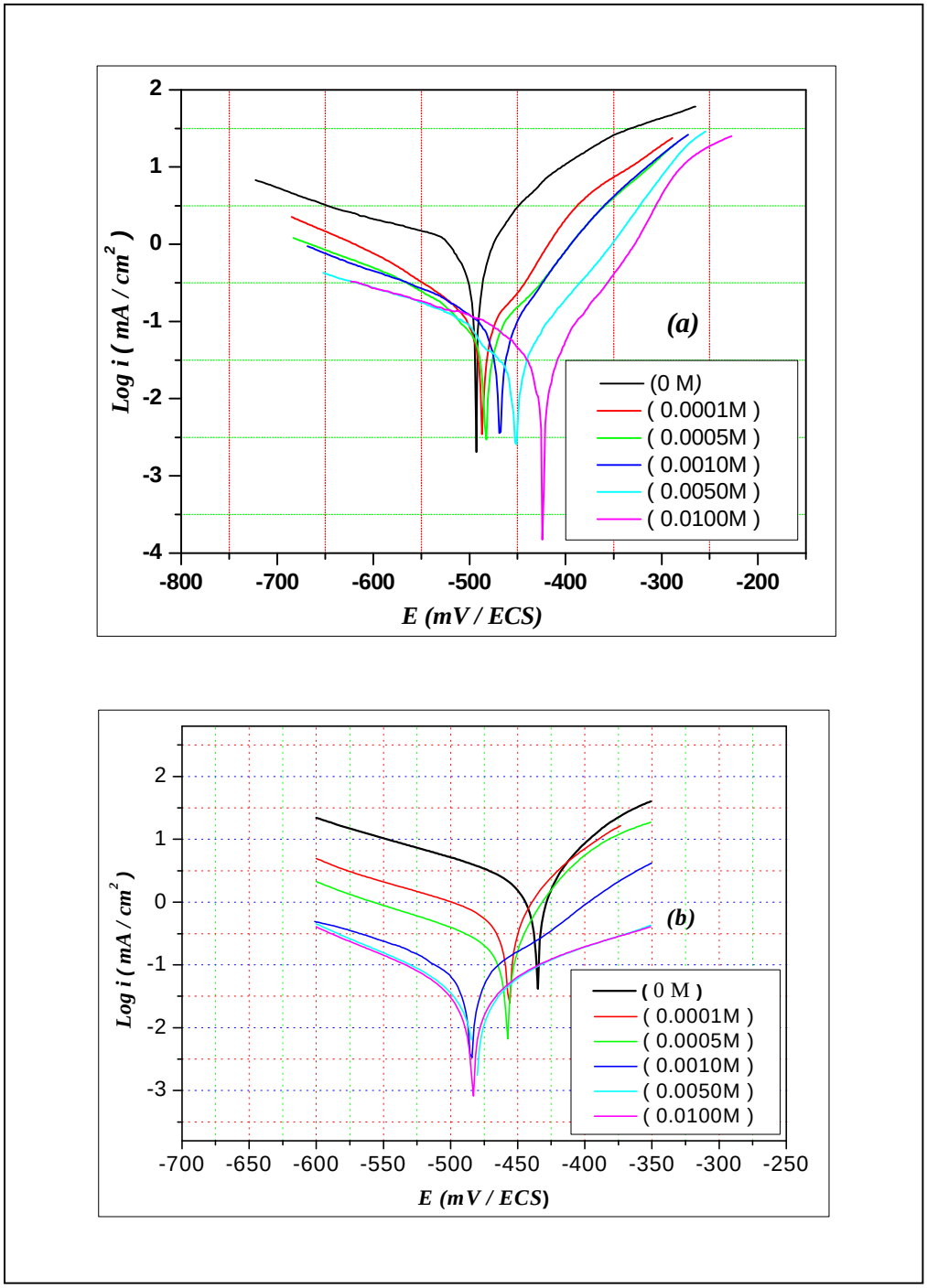


Fig. III.26 : *Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier* au carbone X52 *dans* ***(a) :*** *HCl (1M),* ***(b)*** *:H_2SO_4 (1M), en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (SN), après 30 min d'immersion, à température ambiante.*

La détermination de l'efficacité inhibitrice (η_P (%)) est calculée à partir de la relation (01) [117] :

$$\eta_P\,\% = \left(\frac{i_{corr^0} - i_{corr,inh}}{i_{corr^0}}\right) \times 100 \quad \textbf{(01)}$$

Dans laquelle i_{corr}^{0} et $i_{corr.\ inh}$ sont les densités de courant de corrosion de l'acier au carbone X52 respectivement en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (SN).

Les différents paramètres de corrosion comme la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel (B_a, B_c), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (η_P (%)) sont reportées dans le tableau suivant *(tableau. III.9)* :

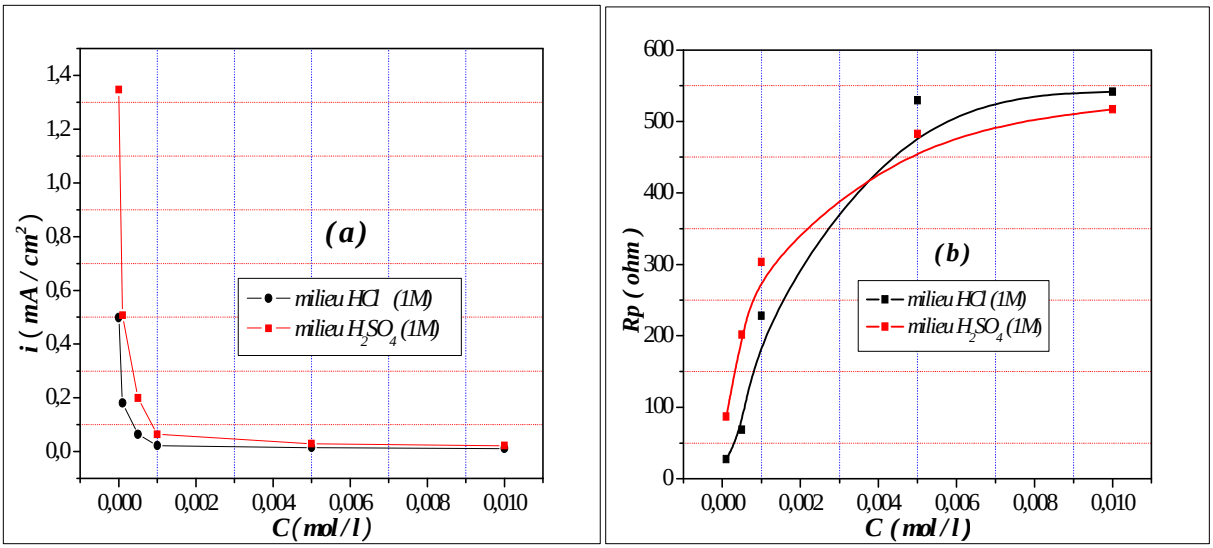
Table. III.9: *Les paramètres de polarisation électrochimique de l'acier au carbone X52 dans le milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (SN).*

milieu	C_{inh} (mol/m^3)	$-E_{corr}$ (mV)	$-B_c$ (mV)	B_a (mV)	R_p (Ωcm^2)	$I_{corr\cdot inh.}$ (mA/cm^2)	η_P (%)
HCl (1M)	Non	493.0	91.70	53.7	23.81	0.4985	-
	1×10^{-4}	469.6	53.70.	50.8	87.02	0.1802	63.85
	5×10^{-4}	468.1	13.00	66.8	201.3	0.0634	87.28
	1×10^{-3}	457.3	49.50	21.7	303.2	0.0219	91.60
	5×10^{-3}	453.6	64.00	35.1	482.4	0.0151	97.11
	1×10^{-2}	423.3	39.40	34.5	517.2	0.0116	97.78
H_2SO_4 (1M)	Non	432.9	98.10	43.3	08.23	1.3471	-
	1×10^{-4}	454.2	145.5	45.9	27.40	0.5076	62.31
	5×10^{-4}	455.4	141.9	37.0	68.51	0.1997	85.17
	1×10^{-3}	481.9	109.2	84.0	228.13	0.0640	95.24
	5×10^{-3}	483.6	90.80	90.1	529.5	0.0294	97.81
	1×10^{-2}	486.0	74.10	73.6	541.7	0.0224	98.33

L'analyse des résultats obtenus montre que ce composé a un effet bénéfique vis-à-vis de la corrosion uniforme de l'acier au carbone X52 dans les milieux étudiés. Ceci se traduit

par une diminution de la densité du courant de corrosion en augmentant la concentration du ligand (SN) conduisant à une bonne efficacité inhibitrice (η_P %). Une concentration de 10^{-2}M du ligand base de Schiff (SN) provoque une protection presque totale du métal (η_P (%) = 97,78) contre l'attaque du milieu chlorhydrique1M, et η_P (%) = 98.33 contre l'attaque du milieu sulfurique 1M. Aux termes de ces résultats, les constatations suivantes peuvent être annoncées :

- les courbes anodiques et cathodiques exposent des densités de courants inférieurs dans le cas de la présence de différentes concentrations de Ligand (SN) dans les milieux agressifs chlorhydrique et sulfurique 1M. Cela suggère que la base de Schiff (SN) étudiée est un inhibiteur mixte (cathodique/anodique).
- L'addition de cette molécule au milieu acide chlorhydrique HCl (1M) s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs positives, ceci signifie que la réaction anodique est responsable de l'inhibition de la corrosion, par contre, au milieu acide sulfurique les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs négatives, et ceci indique que la réaction cathodique est responsable de l'inhibition de la corrosion [118].
- La densité du courant de corrosion diminue avec l'accroissance de la teneur en ce produit et devient très faible lorsque la concentration de l'inhibiteur dépasse 10^{-2}M. *(fig. III.27, a*).
- La résistance de polarisation de l'acier au carbone X52 devient élevée lorsque la teneur de cet inhibiteur dans le milieu agressif augmente *(fig. III.27, b).*
- Le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (*fig. III.27, c*)



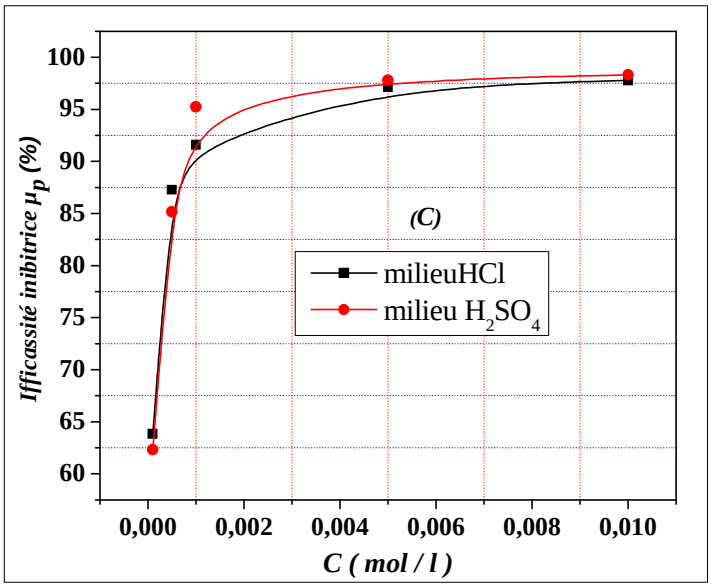


Fig. III.27 : *L'influence de la concentration de l'inhibiteur (SN) sur la variation de* ***(a) :*** *la densité de courant de corrosion,* ***(b)*** *: la résistance de polarisation et* ***(c)*** *: l'efficacité inhibitrice, de l'acier au carbone X52, obtenu par la technique de polarisation (Tafel).*

III. 4. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour confirmer les résultats obtenues par la technique des courbes de polarisation, et pour mieux définir le mécanisme d'action de notre ligand base de Schiff examiné comme inhibiteur de corrosion, on a utilisé une autre méthode ; la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le circuit électrique équivalant employé pour ce système est représenté dans la figure ci- dessous :

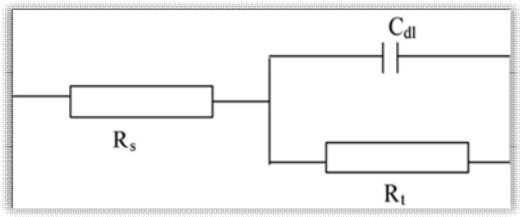


Fig. III.28: *Circuit électrochimique équivalent de l'interface métal-électrolyte.*

Les spectres d'impédance analysés dans le terme des circuits équivalents, de l'acier au carbone X52 dans HCl (1M) et dans H_2SO_4 (1M), en absence et en présence de différentes

concentrations de l'inhibiteur (SN), après 30 min d'immersion au potentiel de circuit ouvert, à température ambiante sont illustrées dans la figure. III.29.

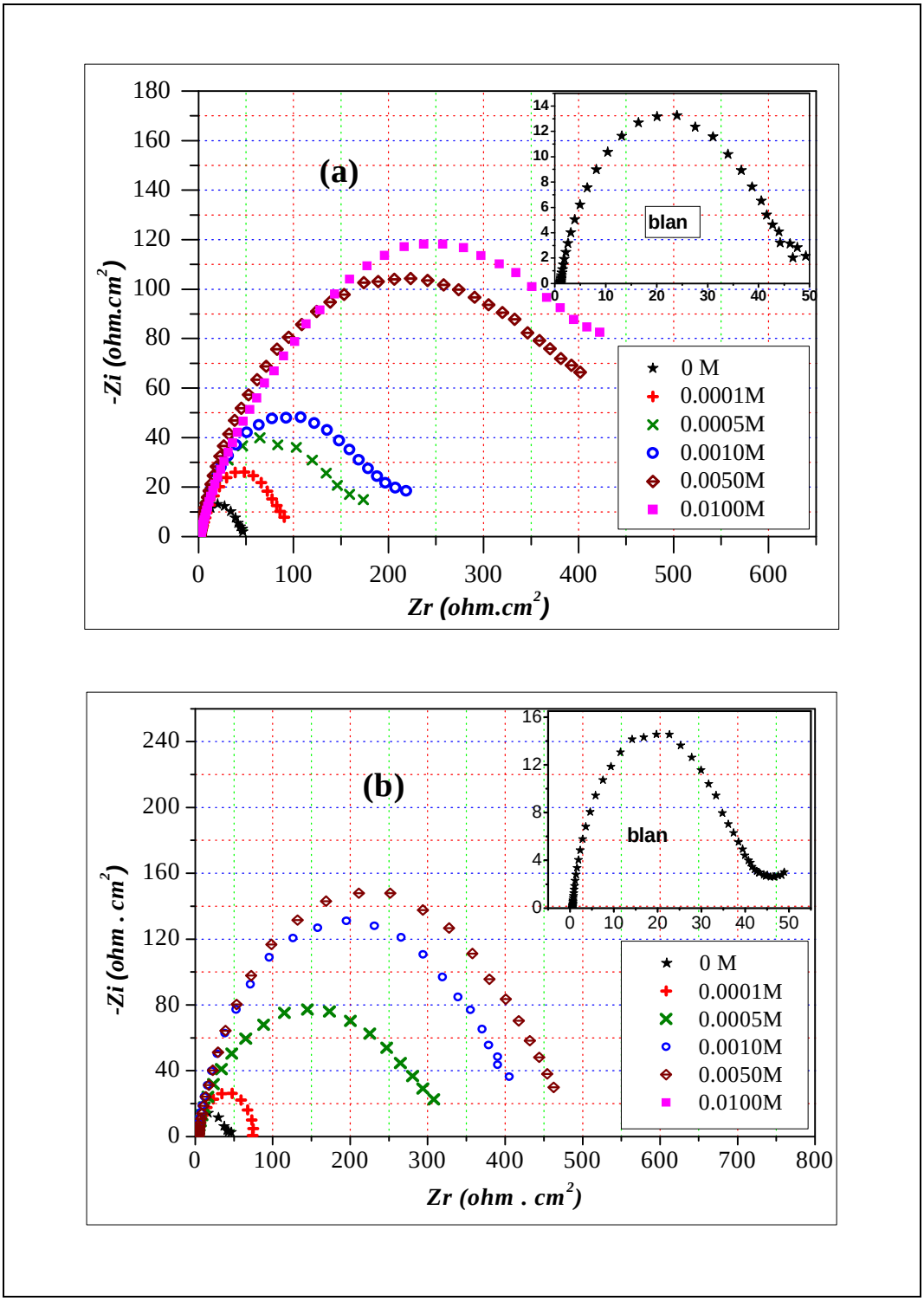


Fig. III.29 : *Les diagrammes d'impédance de l'acier* au carbone X52 *dans* ***(a)*** *: HCl (1M),* ***(b)*** *:H_2SO_4 (1M) sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur (SN), après 30 min de maintien au potentiel de circuit ouvert, à température ambiante.*

Les diagrammes d'impédances obtenus *(fig.III.29)* ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la distribution de la fréquence de l'impédance interfaciale [119] et à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couche poreuse [120].

D'après cette méthode, on peut calculer l'efficacité inhibitrice (η_Z (%)) de l'inhibiteur (SN) on appliquant la relation (2) [121] **:**

$$\eta_Z\ (\%) = \left(\frac{R_{t^\circ} - R_t}{R_{t^\circ}}\right) \times 100 \quad \text{…….} \quad \textbf{(02)}$$

Dans laquelle R_{t° et R_t sont des résistances du transfert de charge de l'acier au carbone X52 respectivement en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (SN).

Le tableau. III.10 regroupe Les différents paramètres de corrosion comme la résistance de transfert de charge (R_t), la capacité de double couche électrique (C_{dI}) et l'efficacité inhibitrice ($\eta_{Z\%}$) déterminés graphiquement par les spectres d'impédance électrochimique.

Table. III.10: *Les paramètres d'impédance de l'acier au carbone X52 dans le milieu acide contenu différentes concentrations d inhibiteur (SN).*

	C_{inh} (mol dm^3)	R_t (Ωcm^2)	C_{dI} (µF)	$\eta_{Z\%}$
HCl (1M)	Non	41.21	516.0	-
	1×10^{-4}	89.00	300.6	53.96
	5×10^{-4}	130.0	153.5	68.30
	1×10^{-3}	173.8	162.9	76.14
	5×10^{-3}	371.6	135.5	88.91
	1×10^{-2}	506.1	114.4	91.85
H_2SO_4 (1M)	Non	37.16	665.66	-
	1×10-4	75.84	104.90	51.00
	5×10-4	186.0	111.20	87.00
	1×10-3	238.0	72.000	91.51

5×10-3	4 56.9	78 .000	91.86
1×10-2	595.2	67.000	93.75

L'examen de ces résultats nous permet de faire les observations suivantes :

- La résistance de transfert de charge augmente avec l'accroissement de la concentration de l'additif synthétisé *(fig. III.30.a).*
- La capacité de la double couche diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur *(fig. III.30.b).*

- Le pouvoir inhibiteur accroît en fonction de la teneur de ce ligand base de Schiff *(fig. III.30.c).*

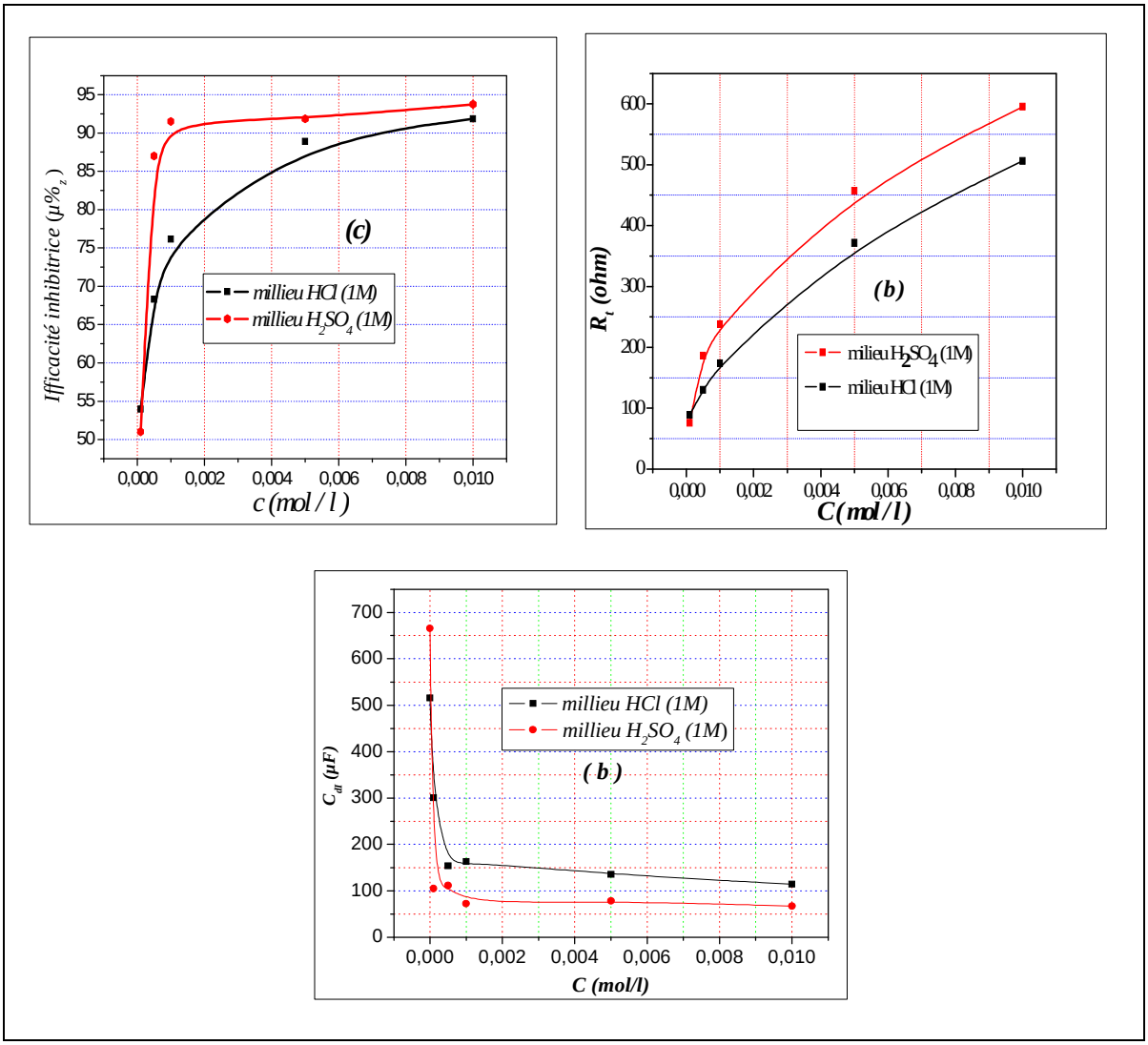


Fig.III.33. *L'influence de la concentration de l'inhibiteur (SN) sur :* ***(a)*** *la densité de courant de corrosion,* ***(b) :*** *la résistance de polarisation et* ***(c)****: l'efficacité inhibitrice, de l'acier au carbone X52, obtenu par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.*

D'après le tableau. III.10, on remarque que la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique donne presque des résultats similaires que celles obtenus par la technique de tracé des courbes de polarisation, ce qui prouve que la méthode transitoire (SIE) est en parfait accord avec la technique stationnaire (Tafel). Donc, il est clair que, la corrosion de l'acier au carbone X52 est inhibée évidemment en présence de l'inhibiteur synthétisé.

III. 4. 3. Isotherme d'adsorption

Les valeurs de taux de recouvrement pour différentes concentration de ligand (SN) obtenues à partir des mesures de polarisation et spectroscopie d'impédance, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de l'inhibiteur. Ainsi, différents isothermes comme Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (*fig. III.31-33*). Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [122] :

$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = KC$ Ou $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$ *(Isotherme de Langmuir)*…… ……..…..….. **(03)**

$\exp(-2a\theta) = KC_{inh}$ *(Isotherme de Temkin)*…….... **(04)**

$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \exp(-2a\theta) = KC_{inh}$ *(Isotherme de Frumkin)*..……..……... **(05)**

Où : ***a*** **:** La constante d'interaction entre particules adsorbées ;

B **:** désigne le coefficient d'adsorption ;

K **:** La constant d'équilibre des processus d'adsorption;

$\mathbf{C_{inh}}$ **:** La concentration d'inhibiteur ;

θ : Le taux de recouvrement moyen de la surface métallique.

On peut déterminer le taux de recouvrement moyen (θ) par la relation (06):

$$\theta = \left(\frac{\mu_p - \mu_z}{2}\right)/100 \quad \text{**(06)**}$$

Les valeurs de taux moyen de recouvrement (**θ**) et l'efficacité inhibitrice moyenne (η_{moy}) sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Table. III.11. *Le taux de recouvrement moyen (θ) et l'efficacité inhibitrice moyenne (η_{moy}) en fonction de la concentration.*

milieu	C_{inh} (mol/dm^3)	θ	η_{moy} (%)
HCl (1M)	Non	-	-
	1×10^{-4}	0.5890	63.85
	5×10^{-4}	0.7770	87.28
	1×10^{-3}	0.8387	91.60
	5×10^{-3}	0.9301	97.11

	1×10^{-2}	0.9481	97.78
H_2SO_4 (1M)	Non	-	-
	1×10^{-4}	0.5665	62.31
	5×10^{-4}	0.8608	85.17
	1×10^{-3}	0.9337	95.24
	5×10^{-3}	0.9483	97.81
	1×10^{-2}	0.9604	98.33

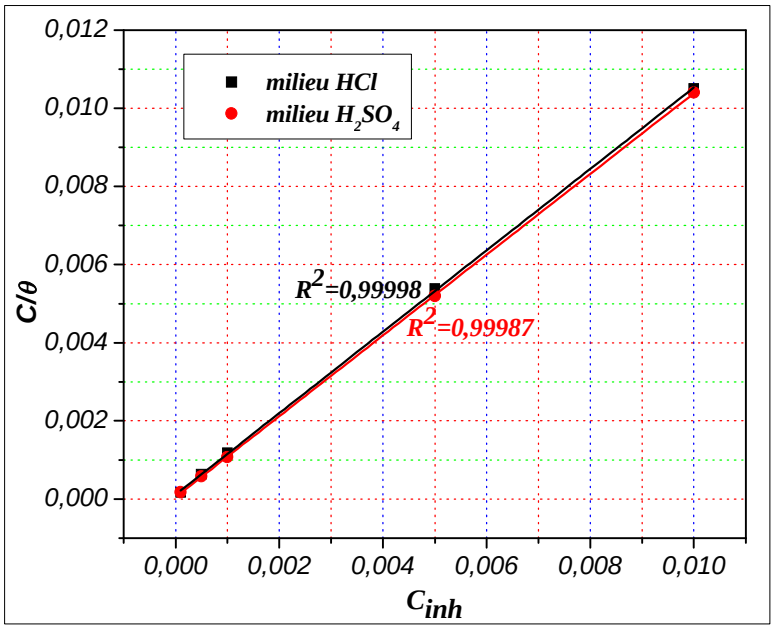


Fig. III.31 : *Isotherme d'adsorption de Langmuir pour différentes concentrations en (SN).*

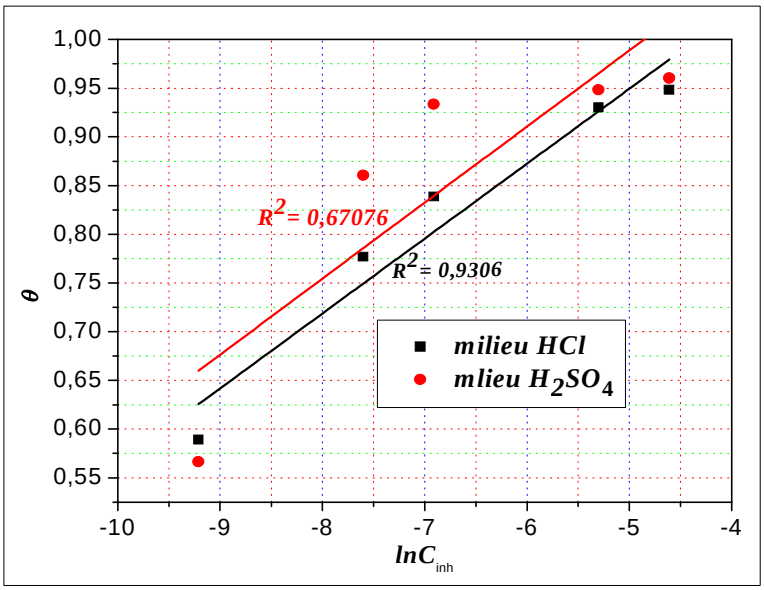


Fig. III.32 : *Isotherme d'adsorption de Temkin pour différentes concentrations en (SN).*

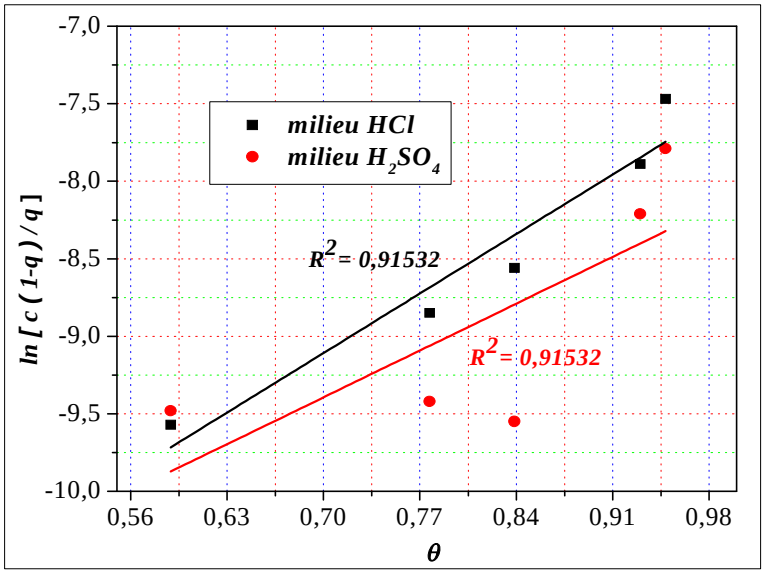


Fig. III.33 : L'isotherme *d'adsorption* de Frumkin pour différentes concentrations en (SN).

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. On constate que la seule courbe linéaire est le tracé de (C_{inh} / θ) en fonction de la concentration (*fig. III.31*) présentant ainsi un meilleur coefficient de corrélation. Cela montre que l'adsorption du l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone X52 en milieu chlorhydrique et sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (formation d'une monocouche).

La constante d'équilibre du processus d'adsorption (*K)* est liée à l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG^0_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad \textbf{(07)}$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}) [123, 124].

Table.III.12 : *Paramètres thermodynamiques relatives à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier X52.*

Milieu	*K (l. mol^{-1})*	*ΔG^0_{ads} (kJ. mol^{-1})*

H_2SO_4 (1M)	1670.87	-28,35
HCl (1M)	1946.68	-28,73

Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de $\Delta G^0_{ads,}$ voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [122, 125]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées sont moins négatives que -40 kJ mol-1 et plus négatives que -20 kJ mol-1, montrant que cet inhibiteur est peut être adsorbé chimiquement et physiquement sur la surface métallique.

III. 4. 4. Mécanisme d'adsorption proposé

Dans une solution d'acide chlorhydrique (1M), le mécanisme proposé pour la corrosion de l'acier au carbone X52 en absence et en présence de l'inhibiteur (SN) est le suivant :

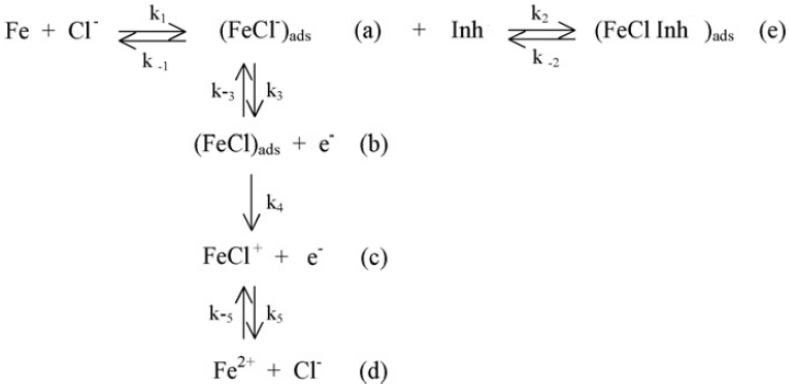


Schéma. III.3 : Mécanisme réactionnel de Fe dans la solution HCl (1M) en présence et en absence de l'inhibiteur (SN), (a→d) Solution de HCl (1M), (a→e) HCl + inhibiteur (SN).

En absence de l'inhibiteur la réaction se fait selon le chemin (a→d)

1. $Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads}$
2. $(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads}$
3. $(FeH)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Fe + H_2$

Si l'acier est émergé dans HCl, en présence de l'inhibiteur, les ions Cl^- sont adsorbés en premier lieu sur la surface métallique, à cause de la similitude de degré d'hydratation. Les

ions Cl^- adsorbés créent un excès en charges négatives vis-à-vis la solution (étape a) et favorisent la dissolution du métal. La présence des atomes d'azote (N) et de soufre (S) dans la molécule organique permet l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique avec les ions Cl^- et forme un pont entre les atomes métalliques et les molécules organiques (étape e). Cependant le chemin proposé de la réaction de l'inhibiteur peut être a → e. la constante d'équilibre K_2 est très supérieur que K_3 (k2>>k3) et la réaction a → e est très favorable que la réaction a → d. Donc la molécule d'inhibiteur joue le rôle d'une barrière contre la corrosion des ions de fer métal [126].

III. 4. 5. Discutions des résultats obtenus

Les résultats obtenus précédemment par les techniques utilisées peuvent être expliquée par :

- La diminution de la densité de courant de corrosion, la capacité de la double couche électrique, l'augmentation de la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation s'expliquent par le recouvrement de la surface métallique par une couche du ligand (SN) d'une part, et la formation d'un complexe métal-molécule d'autre part [127].

- La présence des électrons π, et les doubles liaisons des cycles aromatiques, et l'électronégativité des atomes de l'azote (-C=N) et de soufre (–SH) de la structure chimique de l'inhibiteur (SN) provoquent la formation d'une monocouche de ligand base de Schiff adsorbée chimiquement et physiquement sur la surface de l'électrode [128- 130].

Au terme des résultats obtenus dans cette partie de l'étude nous pouvons conclure que :

- La base de Schiff (SN) étudiée présente un caractère d'inhibition mixte (cathodique/anodique)
- Ce ligand est un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone X52, L'étude détalée de son influence montre que son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en solution.
- La dissolution de l'acier au carbone X52 décroît en fonction de l'élévation de la teneur en ce produit en solution, s'exilique par la participation de cette molécule à la formation d'une couche protectrice à la surface métallique. Les réactions de réduction de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique seront donc freinées et entraînent une diminution de la vitesse de corrosion.
- Cet inhibiteur agit par adsorption, et vérifie l'isotherme de Langmuir.

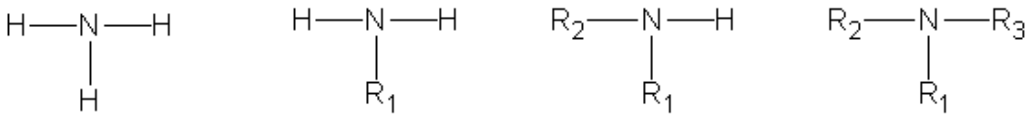
I. GENERALETES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré aux rappels théoriques sur les bases de Schiff et leurs pouvoirs complexant et inhibiteur.

I. 1. Généralités

I. 1. 1. les amines

Les amines sont des composés azotés dérivés de l'ammoniac qui portent des substituants alkyles au lieu de substitution hydrogènes. Les amines sont divisées en amines primaires, secondaires et tertiaires selon que l'atome d'azote est lié à un, deux ou trois atomes de carbone :

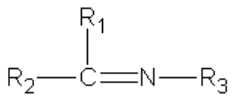


Ammoniac amine primaire amine secondaire amine tertiaire

R_1, R2 et R_3 peuvent être identiques ou différents ; si l'un deux au moins est un groupe aryle il s'agit d'une amine benzénique « on dit aussi aromatique » chacune de ces catégories possède ses propres propriétés ; ainsi il sera facile de déprotoner ou protoner les amines primaires ou secondaires, de façon générale, on peut dire que les amines sont des bases fortes [12, 13].

I. 1. 2. Les bases de Schiff

Une base de Schiff (azomethine ou imine) baptisée du nom de Huggo Schiff, est un groupe fonctionnel caractérisé par une double liaison carbone–azote (C=N) de formule générale :



L'ammoniac et les amines primaires R-NH_2 donnent avec les aldéhydes et les cétones des imines, à la suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant, dans un premier temps, à un amminoalcool, et à l'élimination d'une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant:

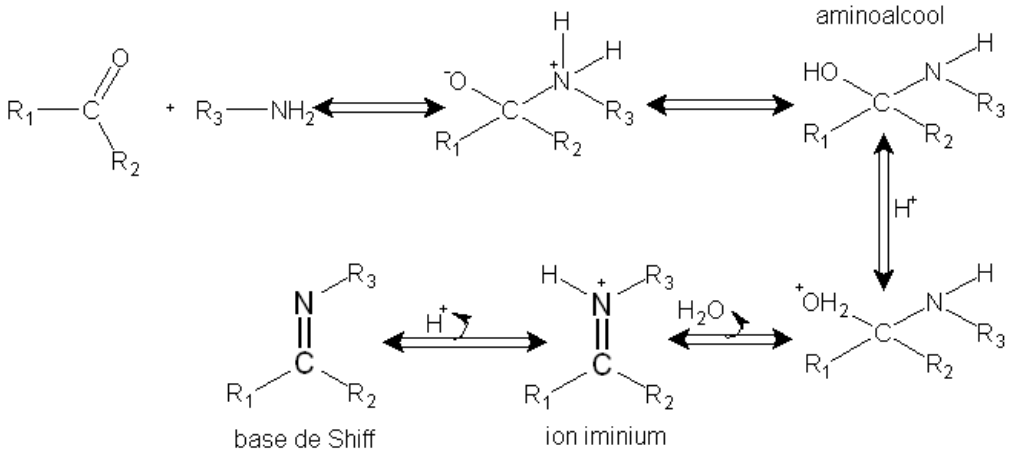


Fig. I.1: *Le mécanisme de formation des bases de Schiff par réaction d'addition des Amines primaires sur les aldéhydes et les cétones en milieu acide.*

Si R_2=H la réaction concerne un aldéhyde [13].

Les ligands bases de Schiff sont classés selon leur nombre de sites de chélation, adoptant alors des structures différentes, on a regroupé ci-dessous quelques-unes :

1- ligands monodentés N (un seul atome d'azote).

2- ligands bidentés NN (deux atomes d'azote).

3- ligands tridentés NNN ou NON (trois atomes d'azote ou deux atomes d'azote et un atome d'oxygène).

4- ligands tétradentés NNNN, ONNN ou NONO (quatre atomes d'azote, trois atome d'azotes et un atome d'oxygène ou deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène).

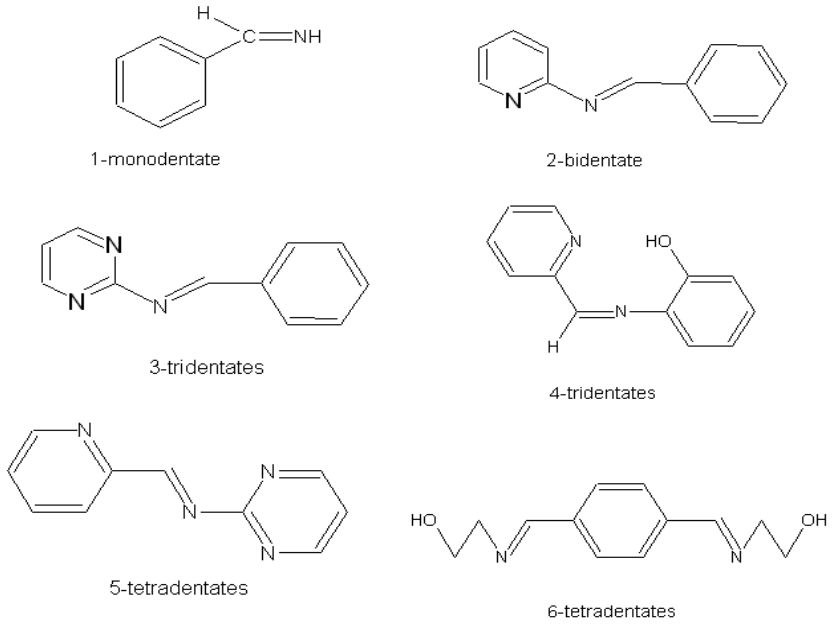


Fig. I.2 : *Différentes structures de ligands base de Schiff.*

I. 1. 3. Les complexes de coordination

I. 1. 3. 1. Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation central métallique lié à un ou plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions susceptibles de fournir un doublet électronique au cation.

I. 1. 3. 2. Structure géométrique des complexes

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

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

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

-NC = 2 : linéaire.

-NC = 3 : trigonale plane.

-NC = 4 : tétraédrique ou plan carrée.

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

-NC = 6 : octaédrique ou prisme trigonale.

-NC = 7 : bipyramidale à base pentagonale.

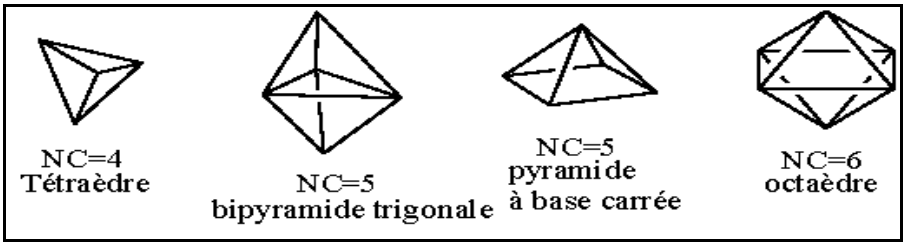
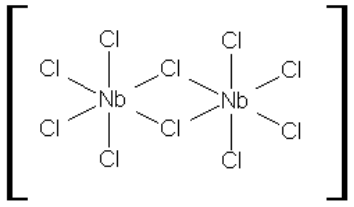
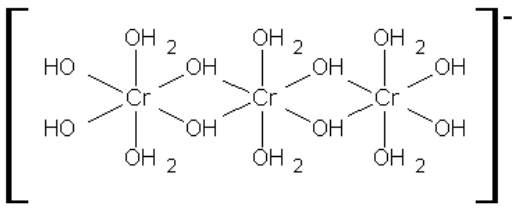


Fig. I.3 : *Différentes géométries des complexes de coordination.*

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

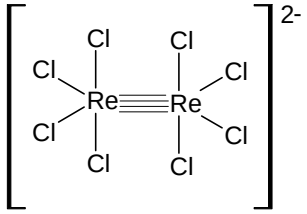


Bimétllique Nb(v)

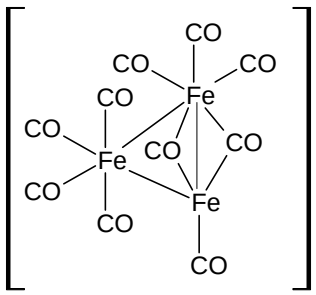


Trimétllique Cr(III)

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) [14] :



Bimétallique



Trimétallique

I. 1. 3. 3. Propriétés des complexes de coordination

Il existe trois théories qui sont complémentaires et qui correspondent à des étapes successives de la compréhension des propriétés des complexes.

a- théorie de la liaison de valence ;

b- théorie du champ cristallin ;

c- théorie des orbitales moléculaires [15].

a- Théorie de la liaison de valence

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des ligands qui apportent des doublets à un métal ou à un ion métallique qui possède des orbitaux vides. Il y a formation de liaisons covalentes de coordination. Ce modèle utilise la formation des orbitales nd, (n+1) s, (n+1) p, (n+1) d du noyau.

Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie des molécules mais elle ne permet pas d'expliquer les propriétés optiques des complexes, c'est à dire leur couleur.

b- Théorie du champ cristallin

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique.

c- Théorie des orbitales moléculaires (OM)

La théorie des orbitales moléculaires (OM) permet d'expliquer la couleur des complexes des éléments de transition et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des OM.

I. 1. 4. Les métaux de transition

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 sont communément appelés métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie. »

Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition (tableau I-1). La première série contient les métaux les plus utilisés.

Tableau. I.1 : *Les trois différentes séries de métaux de transition.*

Série1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série3	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d. à partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevées. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

Voici quatre caractéristiques communes des métaux de transition :

a) Ils forment des composés colorés ;

b) Ils possèdent de nombreux états d'oxydation ;

c) Ce sont de bons catalyseurs ;

d) Ils peuvent former des complexes.

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, le nombre de degré d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degré d'oxydation diminue. On remarque que plus la série n’est élevée, plus le nombre de degré d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.

Les métaux de transition sont stables chimiquement. Ils sont sensibles aux processus rédox étant donné qu’ils présentent généralement différents états d’oxydation stables dans les environnements géologiques. Ces éléments interviennent dans la formation des complexes de coordination.

a- Le cuivre

Le cuivre est un métal ductile de couleur rougeâtre, et un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le métal de cuivre est stable dans des conditions normales. A température élevée, le métal s'oxyde pour donner le Cu_2O.

Le cuivre se dissout dans l'acide sulfurique concentré pour former des solutions contenant *l'ion Cu (II).*

b- Le cobalt

Le cobalt est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile, de densité 8.9, il en présente deux configurations cristallographiques hcp (hexagonal compact) et cfc (cubique à face centrée). La température critique hcp→cfc entre ces deux structures est de 722 K.

Le cobalt n'est pas particulièrement réactif avec l'air, cependant par chauffage, on forme Co_3O_4. Si la réaction est effectuée au dessus de 900 °C on obtient le CoO. L'eau a peu d'effet sur le cobalt, la réaction entre le cobalt et la vapeur d'eau produit l'oxyde CoO. Le cobalt se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré pour former des solutions contenant l'ion Co (II) aqueux.

c- Le Nickel

Le Nickel est un métal blanc, mou, ductile flexible, de densité 8.65 et de valence 2. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre NiO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium, le Nickel réagit avec les acides et les bases. Le Nickel est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds.

Tableau. I.2 : *Propriétés physico-chimiques du Cuivre.*

Masse atomique relative	63.546(3)	**Configuration électronique**	[Ar] $3d^{10}4s^{1}$
Nombre d'oxydation	+1, +2, +3	**Electronégativité**	1.9
Conductibilité thermique	$401 Wm^{-1}. K^{-1}$	**Résistivité électrique (20°C)**	1.673µΩcm
Rayon atomique	1.291A°	**Etat physique (20°)**	Solide
Densité (g dm^3)	8960 (293 K) 7940 (m.p)	**Volume molaire (cm^3 mol^{-1})**	7.09 (293K)
Point de fusion	1084.62 °C	**Enthalpie de fusion**	13 KJ. mol^{-1}
Point d'ébullition	2562 °C	**Enthalpie d'évaporation**	306.7 KJ. mol^{-1}
Température critique	5148°C	**Chaleur d'atomisation**	337.15KJ. mol^{-1}
Energie de 1ère ionisation	745.49KJ. mol^{-1}	**Abondance de l'élément (air)**	-ppm
Energie de 2éme ionisation	1957.93KJ. mol^{-1}	**Abondance de l'élément (croûte terrestre)**	75 ppm
Energie de 3éme ionisation	3554.64KJ. mol^{-1}	**Abondance de l'élément (océans)**	0.003 ppm
Isotope	^{63}Cu ^{65}Cu	**Masse atomique relative**	62.929601 (2) 64.927794 (2)
période	4	**Nombre atomique**	29
Groupe	11	**Potentiel standard**	+0.522 V (Cu^{+}/Cu) +0.345 V (Cu^{2+}/Cu)

Tableau. I.3 : *Propriétés physico-chimiques du Cobalt.*

Nombre atomique	27	**Classification**	métal
Masse atomique	58.93	**Nombre de période**	4
Electronégativité de Pauling	1.8	**Configuration électronique**	[Ar] $3d^7$ $4s^2$
Densité	8.86 g/cm^3 à 20 °C	**Nombre de groupe**	9
Point de fusion	1495 °C (2723 °F)	**Etat d'oxydation**	+2, +3
Point d'ébullition	2927°C (5301°F)	**Energie de 1ère ionisation**	757KJ. mol^{-1}
Rayon atomique (van der Waals)	0.125	**Energie de 2éme ionisation**	1666.3 KJ. Mol^{-1}
Rayon ionique	0.078 nm (+2) ; 0.063 nm (+3)	**Energie de 3éme ionisation**	3226 KJ. Mol^{-1}
Potentiel standard	-0.28 V (Co^{2+} /Co) +1.84 V(Co^{3+} /Co^{2+})	**Isotope**	1

Tableau. I.4 : *Propriétés physico-chimiques du Nickel.*

Nom	**Nickel**
Symbole	Ni
Nombre atomique	28
Masse atomique	58
Point de fusion	1455
Point d'ébullition	3168 °C
Nombre de protons/électrons	28
Nombre de neutrons	54
Classification	Métal de transition
Structure cristallographique	C.F.C
Densité à 293 K	7.63 g/cm3
Couleur	blanc

I. 1. 5. Les métaux et la complexation

L'aptitude d'un ion métallique dépend essentiellement de trois facteurs: sa charge, sa dimension et son potentiel d'ionisation.

Les cations alcalins et alcalino-terreux, de petite taille et peu polarisables, sont des acides durs. Ils ont une forte affinité pour les bases dures que constituent les ligands renfermant des atomes d'oxygène, telle que les groupes carboxyles. Les liaisons présentent dans ce cas un caractère ionique [16,17].

Les métaux de transition, peuvent former des liaisons à l'aide des orbitales de leurs couches superficielles si les atomes coordinateurs sont fortement électronégatifs.

Toutes les caractéristiques, à savoir le moment magnétique, l'électronégativité caractérisée par le potentiel d'ionisation de l'atome et le potentiel d'oxydo-réduction, interviennent beaucoup dans le rôle que joue l'élément métallique dans la formation des complexes. En particulier, les propriétés redox du métal étudié sont fortement influencées par son environnement.

L'importance du rayon ionique de l'élément intervient aussi dans sa participation à certaines structures moléculaires. On peut dire, d'une manière générale, que la stabilité d'un complexe est d'autant plus grande que la valence de l'ion métallique est plus grande et que son rayon ionique est plus faible [18].

I. 1. 6. Les inhibiteurs de corrosion

I. 1. 6.1. La corrosion

Le terme corrosion provient du latin corrodere, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.).

I. 1. 6. 2. Différents types de corrosion

Il existe différents types de corrosion [19] :

- La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides.

- La corrosion galvanique**,** appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation

d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion accélérée provoquée par l'autre métal.

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

- La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

- La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Dans la plupart des cas, c'est la formation d'une pile de corrosion qui est à l'origine de la corrosion.

Une pile de corrosion est une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

I. 1. 6. 3. Inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [20]. Selon les cas, on distingue :

- Les inhibiteurs anodiques : ils ralentissent la réaction anodique ;
- Les inhibiteurs cathodiques : ils freinent la réaction cathodique ;
- Les inhibiteurs dont l'action n'intervient pas directement sur l'un des deux processus, mais plus complexe. Pour certains inhibiteurs organiques l'action inhibitrice est due à la formation d'une couche barrière plus ou moins continue qui empêche le contact direct de la solution au métal est également possible, notamment dans le cas de l'acier, la formation de couche complexe avec l'inhibiteur et les produits de corrosion [21].

I. 1. 6. 3. 1. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux [21].

I. 1. 6. 3. 2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Quel que soit le mode d'action, les modifications des propriétés de surface s'effectuent d'abord par adsorption d'inhibiteur. Les espèces peuvent être adsorbées par interaction physique, c'est-à-dire par des forces électrostatiques ou de Van der Waals. La réaction d'adsorption sur le métal s'effectue rapidement mais, le processus d'adsorption – désorption est réversible. Alors, l'inhibiteur quitte facilement la surface, par exemple par rinçage de l'échantillon ou par transfert de l'échantillon dans un milieu exempte de l'inhibiteur.

L'adoption peut se dérouler avec une interaction chimique, c'est-à-dire avec une répartition ou un transfert de charges entre la molécule organique et les atomes du métal. L'inhibiteur est alors chimisorbé. Ce processus s'effectue en général lentement en dégageant une chaleur.

L'effet inhibiteur d'adsorption (réaction exothermique). Dans ce cas, l'adsorption est spécifique pour chaque couple inhibiteur – substrat, et le processus adsorption – désorption n'est pas tout à fait réversible. Ainsi, c'est le cas le plus favorable pour l'inhibiteur. En général, les composés organiques de ce mode d'inhibition contiennent des atomes d'azotes (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O) avec lesquels s'établit la liaison avec le substrat métallique. Les électrons libres de ces atomes permettent la chimisorption et donc la formation d'une liaison chimique entre le métal et la molécule considérée. Les mécanismes d'inhibition sont habituellement indépendants des phénomènes anodiques ou cathodiques de corrosion.

La chimisorption dépend de :

a- La nature et la charge de surface du métal ;
b- La structure moléculaire de l'inhibiteur ;
c- La concentration en inhibiteur ;
d- La durée de contact avec inhibiteur ;
e- La distribution de la charge dans la molécule ;
f- Le milieu agressif [22–25].

I. 1. 6. 3. 3. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes ;
- un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox (inhibiteur secondaire).

I. 1. 6. 3. 4. Classification des inhibiteurs

a- Les inhibiteurs organiques

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

- le radical aminé ($-NH_2$).
- le radical mercapto (-SH).
- le radical hydroxyle (-OH).
- le radical carboxyle {-COOH).

b- Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type.

I. 1. 6. 3. 5. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer XO_4^{n-} tels les chromâtes, molybdate-. Phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains Anions tels que l'hydroxyle OH^-, Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement [26].

I. 1. 6. 3. 6. Utilisation industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec comme principale limitation, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation au huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [27].

I. 2. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands bases de Schiff et leur application comme inhibiteur de corrosion

I. 2. 1. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et leurs complexes métalliques

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands base de Schiff et leurs complexes avec les métaux de transition à cause de leur application dans différents domaines. Parmi ces travaux, on peut citer :

La synthèse d'un ligand base de Schiff macrocyclique et son complexe de Ni(II) qui a été réalisée par ANDREWL et Coll [28], par condensation du 2-6 dicarbonyle pyridine avec une quantité de diamino éther et les sels de Ni (II). Les résultats d'analyse de cette synthèse montrent que le cation métallique Ni (II) s'attache avec deux sites d'oxygène et trois sites d'azote formant une structure mononucléaire.

C.A.SURESHAN et Coll [29], ont synthétisé deux ligands bases de Schiff le 4,4'-bis (2-carboximino pyridine)-diphénylméthane et le 4,4'-bis (2-carboximino pyridine)- diphényl éther et leurs complexes binucléaires de Mn (II). Ils ont caractérisé ces produits par RMN du proton, par analyse élémentaire et par spectroscopie de masse. Ces complexes présentent une activité catalytique très efficace pour les réactions d'époxydation d'oléfine.

Eva Franko et Coll [30], ont synthétisé par voie chimique et caractérisé par voltamperometrie cyclique deux séries de complexes de cuivre à partir des ligands macrocycliques dérivés de la benzyldithiosemicarbazone. L'étude électrochimique montre la présence d'un couple redox Cu (II)/Cu (I) et un pic quasiréversible en association avec le système Cu (III)/Cu (II) à des potentiels situés respectivement vers -0,520 V/ECS et 0,652 V/ECS.

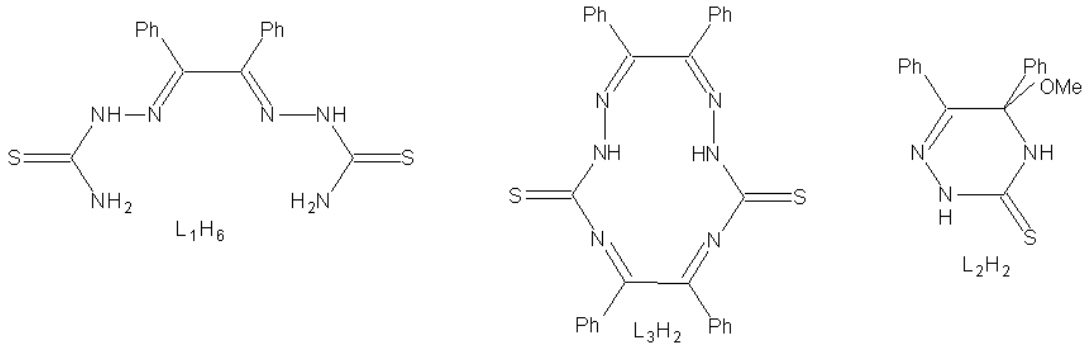


Fig. I.4 : *Structure des molécules synthétisées par Eva Francko et Coll.*

Un ligand base de Schiff tetradentate bis-imidazolyl, H_2L, a été préparé à partir de la condensation d'imidazole-2-carbaldehyde et de 1,3-diamine-2-propanol par J.M. Dominguez-Vera et Coll [31]. L'étude spectroscopique a établi une asymétrie du ligand. Le ligand réagit avec le perchlorate de cuivre(II) dans le milieu neutre pour donner un complexe mononucléaire $Cu(H_2L)\ (H_2O)]\ (ClO_4)_2$. L'étude par diffraction des rayons X confirme que l'ion de cuivre(II) occupe l'emplacement intérieur N_4 du ligand non-déprotoné. Dans le milieu basique le complexe $[Cu(H_2L)\ (H_2O)]\ (ClO_4)_2$ donne le polymère suivant [Cu(L)]n. Ce processus est réversible et la structure du polymère se dissocie en donnant les unités mononucléaires en milieu acide. En milieu basique et en présence d'un excès de Ni (II) bis hexafluoracetylacetonate, [Ni (hfa) $_2$], il est possible d'éviter la réaction de polymérisation et d'obtenir un système heterobimetallique de Cu (II)-Ni (II) par la coordination des groupes d'imidazolate à l'ion de Ni (II).

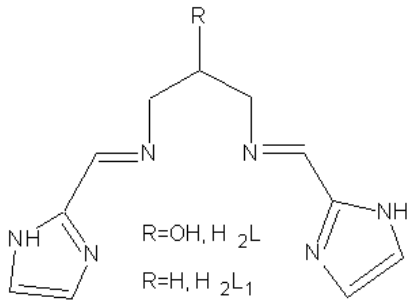
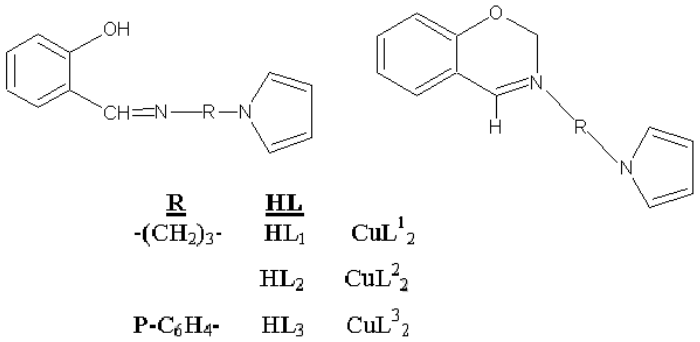


Fig. I.5 : *Structure du ligand bis-imidazolyl.*

Les propriétés électrochimiques des complexes bases de Schiff du Cu (II) contenant un groupement pyrole ont été mises en évidence par voltamperometrie cyclique par J. LOSADA et Coll [32]. Leurs résultats montrent la formation d'un film à la surface de l'électrode. L'étude du comportement électrochimique de ces films indique que la variation de l'intensité du courant de pic est linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage, confirmant ainsi

que le processus électronique de réduction est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives. L'étude de la variation de la longueur d'onde en fonction du potentiel appliqué par UV-vis a permis d'attribuer les bandes vers (365- 400) nm aux transitions π-π* du ligand et les bandes situées à 610, 658 et 662 nm aux transitions d-d avec un déplacement des longueurs d'onde résultant de la réduction du métal central Cu (II)/Cu (I) [33, 34].



R	HL	
-$(CH_2)_3$-	HL_1	CuL^1_2
	HL_2	CuL^2_2
P-C_6H_4-	HL_3	CuL^3_2

Fig. I.6 : *les structures proposées pour les ligands synthétisés par Losada et Coll.*

L'étude spectroscopique par UV-vis d'un nouveau complexe de Co (II) à base de bis[3-(2-pyridyl-methylenamino) phényle] sulfone (BPMAPS) a été effectuée par M. ARMANDO et Coll [35]. L'étude de la structure de ce complexe montre que les ions métalliques dans le complexe sont liés par des ponts acétates pour former un complexe mononucléaire.

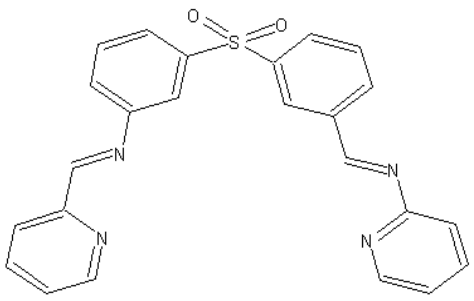


Fig. I.7 : *Structure du ligand BPMAPS.*

Le complexe décrit par Hassan Keypeur et Coll [36], a été préparé par une base de Schiff tripodal asymétrique N $[(CH_2)_3NH_2]_2$ de tetraamine $[(CH_2)_2NH_2]$ (ppe) en présence de l'ion métallique Ni (II).

L'analyse par les rayons X de la structure résultante indique que la condensation avec le 2-acetylpyridine est due à la chaîne de propylène, donnant une géométrie octaédrique tordue autour de l'ion Ni(II) avec une molécule dissolvante comme groupe de coordination.

La formation du complexe base de Schiff mononucléaire a été confirmée par analyse élémentaire et spectroscopie de masse. Les auteurs ont vérifié que la structure du complexe dépend de plusieurs facteurs comprenant la nature électronique de l'ion métallique, la géométrie préférée du complexe ternaire intermédiaire et le pH de la réaction.

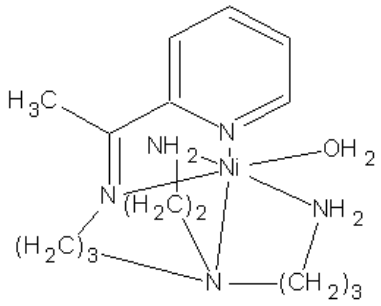


Fig. I.8 : *Structure du complexe synthétisé.*

S.SAMAL et Coll [37], ont pu synthétiser deux nouvelles résines chélatantes par une réaction de condensation de l'o-hydroxyacétophénone -4,4'-diaminodiphényléther avec le formaldéhyde et le furfuraldéhyde respectivement. Ces résines ont été utilisées pour la séparation des ions de Cu (II) dans le mélange de Cu (II) et Ni (II) dans une solution aqueuse. Ils ont étudié l'effet de la concentration de ces ions métalliques sur la coordination du Cu (II) dans les sites des résines par un phénomène d'adsorption. Les résultats d'analyse montrent que ces résines présentent une grande capacité à extraire les ions de Cu (II) dans le mélange par une réaction de complexation.

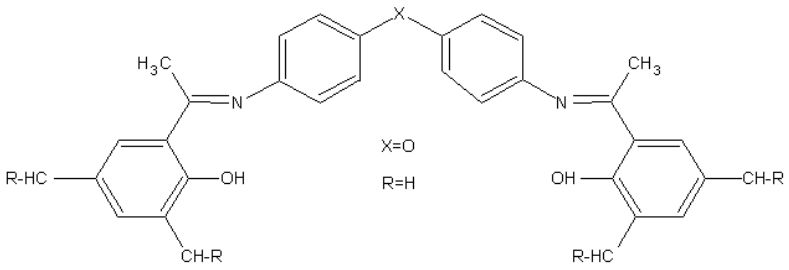


Fig. I.9 : *Structure de la résine utilisée pour l'extraction des métaux.*

K. HASSAN et Coll [38], ont synthétisé deux ligands heptadentates bases de Schiff, le tri (3-salicylidènimino) propyl) amine (H_3l^1), et le tri (3-(4'-hydroxysalicylideneimino)-propyl) amine (H_3l^2) et leurs complexes de Cu(II) et Ni(II) dans l'éthanol. L'analyse par des méthodes spectroscopiques (RMN, IR) montre que parmi les trois groupements hydroxyles du ligand seulement deux groupements sont déprotonés.

Mau Sinha Ray et Coll [39], ont préparé et caractérisé des complexes mononucléaires de cuivre(II), [CuL_1](ClO_4) (1), et [CuL_2](ClO_4) (2) avec les ligands tridentés bases de Schiff asymétriques dérivés de la condensation de 1:1:1 de 2,4-pentanedione,pyridine-2-carboxaldehyde et 1,2-ethanediamine (HL_1) ou 1,3-propanediamine (HL_2).

La structure des trois composés a été vérifiée par analyse des rayons X. La géométrie autour des complexes de HL_1 et de HL_2 est un plan carré tandis que celle du complexe 3 est octaédrique tordue avec deux ions axialement coordonnés de perchlorate. L'étude par voltamperometrie cyclique du complexe Cu(II) montre l'existence d'un pic d'oxydation quasiréversible et un couple redox Cu(II)/Cu(I) pour le complexe HL_3.

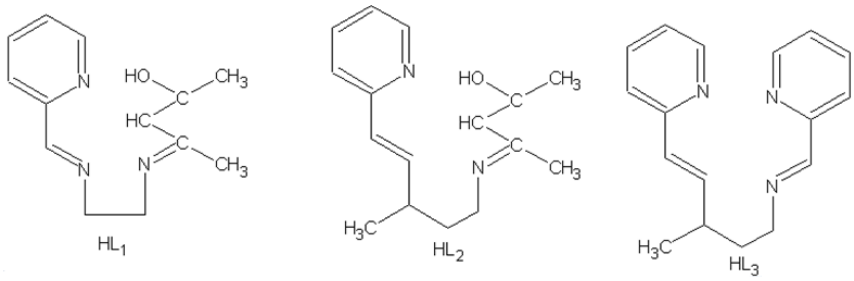


Figure. I.10 : *Structure des ligands asymétriques synthétisés.*

Nezameddin Daneshvar et Coll [40], ont synthétisé des ligands base de Schiff tétradentates dissymétriques (NSNO) par réaction de la pyridine d'aminothioether avec le salicylaldehyde approprié et leurs complexes de cuivre(II).

Les spectres électroniques prouvent que les complexes de cuivre ont un environnement plan carré tétrahédrique tordu. La voltamperometrie cyclique indique que les complexes de [Cu (pytXsal)] ClO_4 (X =NO_2, azo) ont un comportement redox quasi-réversible et que les complexes de [Cu (pytXsal)] ClO_4(X=I, OMe) subissent la réduction irréversible dans les conditions expérimentales.

Xiaobao Li et Coll [41], ont synthétisé deux nouveaux complexes, [$Co(Mamba)_2$] et [$Ni(Mamba)_2$] par le traitement du ligand tridenté N -(2-methylpyridine)-2-aminomethyl acide benzoïque (HMamba) avec les sels des métaux ($Co(ClO_4)_2$ et $Ni(C_2H_3O_2)_2$) respectivement en présence d'hydroxyde de sodium. Les complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques et diffraction de rayon X.

Les complexes d'uranium avec deux ligands bases de Schiff tétrakétone ont été utilisés comme matériaux actifs dans les batteries par T.Yamamura et Coll [42]. La résonance magnétique nucléaire a confirmé la présence d'une tautomérie Keto-enol des tétrakénone. Les

constantes de formation des complexes en solution eau-dioxane (1:1) ont été mesurées, bien que les premières constantes de dissociation pour les tétrakénone soient proches de celles de l'acétylacétone. Les constantes de formation des tétrakénone à grand nombre de coordination sont plus grandes que celles de l'acétylacétone. A partir de ces constantes de formation, les distributions thermodynamiques des complexes de tétrakénone sont évaluées dans la solution pour démontrer que le changement de nombre de coordination n'est pas prévu dans les réactions redox contrairement au cas de l'acétylacétone.

S.H. Rahaman et Coll [43], ont synthétisé deux séries de complexes de cobalt (II) et de cobalt(III) de type [$Co(L^1)(X)_2$] (1a-1f)et [$Co(L^2)(X)_3$](2a-2f) , respectivement [L^1 = N,N' (bis(pyridine-2-yl)formylidene)propane-1,3-diamine (pfpd) ou N,N'(bis(pyridine-2-yl)benzylidene)propane-1,3-diamine(pbpd); L^2 = (N,N'diéthyl,N'(pyridine-2-yl) formylidene) ethane-1,2-diamine (pfed) ou (N,N'diéthyl,N'(pyridine-2-yl)benzylidene)-ethane-1,2-diamine (pbed) ;X = N^-_3 , NCS^- ou NCO^-]. Les complexes ont été caractérisés par microanalyse et par les méthodes spectroscopiques et électrochimiques. L'analyse structurale indique que le complexe de cobalt(II) adopte une géométrie octaédrique tordue avec un chromophore CoN_6 attaché par quatre atomes de N du tetradentate base de Schiff et deux ions N^-coordonnés de NCS^-. L'étude électrochimique montre que la réponse de cobalt (II)-cobalt (III) est oxydative dans le premier et réductrice dans le deuxième.

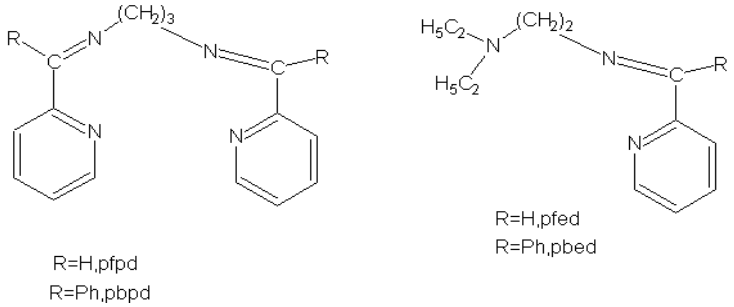


Fig. I.11 : *Structure des produits synthétisés par S.H. Rahaman et Coll.*

Shouvik Chattopadhyay et Coll [44], ont préparé par condensation de 2,4-pentanedione et de 1,2-diaminopropane un mélange de deux ligands tridentés 7-amino-4-methyl-5-aza-3-octene-2-one (HAMAO) et 7-amino-4,6-dimethyl-5-aza-3-heptene-2-one (HADAH) qui ont réagi facilement avec le sulfocyanate de Ni(II) pour donner exclusivement le [Ni(AMAO)NCS](1). Le mélange des ligands tridentés a donné par condensation avec la pyridine-2-carboxaldehyde des ligands tetradentés asymétriques. Ces derniers donnent facilement des complexes avec Cu (II) et Ni (II) (complexes 2 et 3 respectivement). L'analyse

de la structure cristallographique montre que dans le complexe 2 l'emplacement de condensation de la diamine avec 2,4-pentanedione est la même que dans le complexe 1 mais dans le complexe 3, elle est différente, c.-à-d, le ligand se présente sous forme de deux isomères différents dans les complexes 2 et 3.

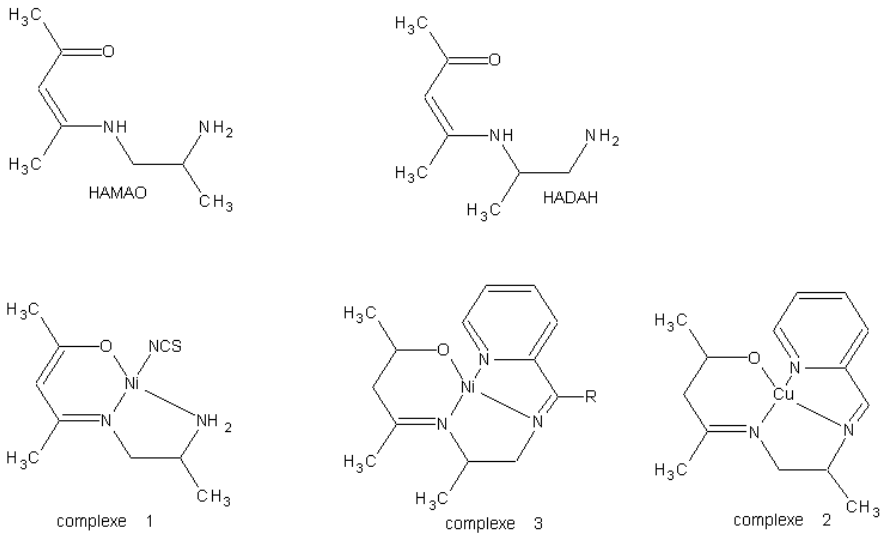


Fig. I.12 : *Structure des produits synthétisés par Shouvik Chattopadhyay et Coll.*

Arpi Majumder et Coll [45], ont synthétisé un ligand base de Schiff HL= N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine par condensation de la pyridine-2-carboxaldehyde et du 2-aminophenol et ses complexes mono, di et trinucléaire de Ni (II), Cd (II) et de Zn (II). Les complexes métalliques ont été caractérisés par l'analyse élémentaire, les méthodes spectroscopiques IR, UV-vis, RMN^{1}H, fluorescence, la diffraction des rayons X et par la voltamperometrie cyclique. Les ions de nickel dans le premier complexe présentent une géométrie mer-octaédrique tordue. Parmi les trois complexes synthétisés, le premier est non fluorescent tandis que les deux autres peuvent servir de matériaux photoactifs. L'étude électrochimique montre une réponse réductrice irréversible à -0.68 V/ECS attribuée à la réduction du ligand dans le complexe et une réponse irréversible d'oxydation à +0.82 V/ECS qui peut être attribuée à l'oxydation de $Ni(II) \longrightarrow Ni(III)$.

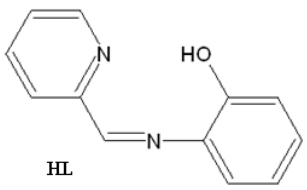


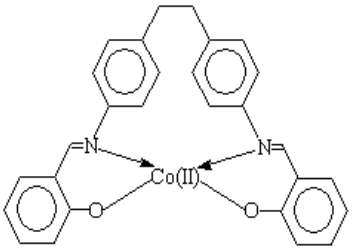
Fig. I.13 : *Structure du N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine.*

Il est important de présenter les travaux effectués dans notre laboratoire par D. HAFFAR et Coll [46], concernant la préparation d'une nouvelle série de complexes de métaux de transition avec le 4,4'-bis (salicylidèneimino)-diphénylethane ($C_{28}H_{24}N_2O_2$) caractérisés par analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette- visible et par voltammétrie cyclique.

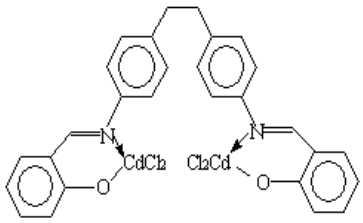
Les données spectroscopiques confirment l'attachement du cation aux groupes donneurs O et N du ligand.

L'étude électrochimique montre que la réduction du complexe de cuivre $[Cu_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2]$ s'effectue en deux étapes successives $[Cu^{II}{}_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2]$ / $[Cu^{I}{}_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2]$ et $[Cu^{I}{}_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2]$ / $[Cu^{0}{}_2(C_{28}H_{22}N_2O_2)_2]$. En revanche la réduction des complexes de Co(II) et de Cd(II) se fait en deux étapes dont la première est la réduction du métal M (II)/M (I) et la deuxième est attribuée à la réduction du ligand dans le complexe.

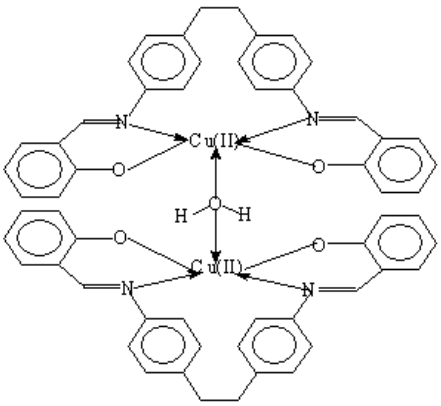
Les résultats ainsi obtenus montrent une structure binucléaire pour le complexe de cuivre, mononucléaire pour le complexe de cobalt et dimérique pour le complexe de cadmium.



Complexe de Co (II)



Complexe de Cd (II)



Complexe de Cu (II)

Par ailleurs, A. Ghames et Coll [47], ont synthétisé un nouveau ligand base de Schiff le 4.4'-bis (acétylacétone) diphenylethanediimine et ses complexes de métaux de transition de

Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) qui ont été caractérisés par analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette- visible, la diffraction des rayons X et voltamperometrie cyclique.

Les données spectroscopiques montrent que le métal est coordonné à travers l'azote du groupement imine.

Les résultats ainsi obtenus montrent une structure binucléaire pour le complexe de cuivre, mononucléaire pour le complexe de cobalt et de cadmium et dimérique pour le complexe de nickel.

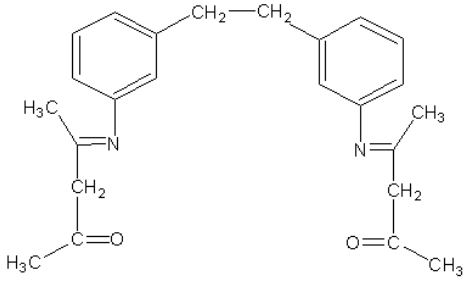


Fig. I.14 : *Structure du ligand 4.4'-bis(acétylacétone) diphenylethanediimine.*

Le 4,4'-bis (salicyleneimino) diphényle éther est une base de Schiff de type N_2O_3 mais qui agit comme un ligand tétradentate dont les complexes de Co (II), Cu (II), Zn (II) et de Cd (II) ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques, par DSC et par voltamperometrie cyclique [48]. Dans ces composés, la coordination se produit à travers le OH phénolique non déprotoné du ligand et l'atome d'azote de l'imine. Ces nouveaux complexes ont pour structure : $[CuCl_2 (H_2L)].H_2O$, $[(CoCl_2)_2(H_2L) (H_2O)_4].2H_2O$, $[Zn_2Cl_2(H_2L)]$ et $[Cd(H_2L)]Cl_2$. Les complexes de cuivre (II) et de cadmium (II) sont mononucléaires alors que les complexes de Cobalt (II) et de Zinc (II) semblent être binucléaires.

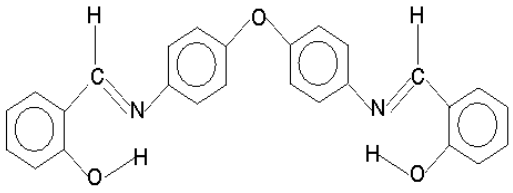


Fig. I.15 : *Structure du ligand4,4'-bis (salicyleneimino) diphényle éther.*

I. Kaabi et coll [49], ont synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique base de Schiff tétradenté le 4.4'-bis (acétylacétone diphényle éther) diimine et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni (II), suivie de l'étude de leur comportement électrochimique.

Pour identifier ces composés, ils ont fait appel aux méthodes physico chimiques d'analyse : l'IR, l'UV-Vis, l'RMN ^{1} H, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X et la voltamperometrie cyclique en milieu organique (DMF–Bu_4NPF_6 0.1M) sur électrode de platine.

D'après les résultats obtenus, ils ont proposé une structure mononucléaire pour le complexe de Cu (II) [Cu (ligand) Cl_2], et dimérique pour les complexes de Co (II) [Co (ligand) ($CoCl_2$)] CL2], Cd (II) [Cd (ligand) (H_2O) (Cd Cl_2)]] et de Ni (II) [$NiCl_2$ (ligand) $NiCl_2$].

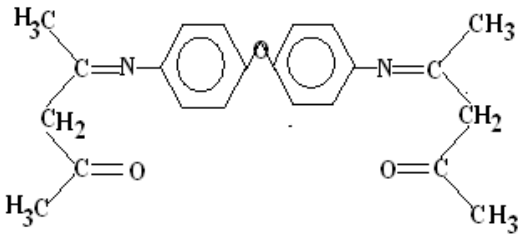


Fig. I.16 : *Structure du ligand* 4.4'-bis (acétylacétone diphényle éther) diimine.

La synthèse par voie électrochimique directe des complexes est l'une des méthodes de la chimie inorganique et organométallique. D .G. TUCK et Coll [50], ont développé un nouveau procédé de synthèse électrochimique des complexes, en appliquant une tension aux bornes de deux électrodes, l'une constituant l'anode formée du métal, dont la dissolution engage l'ion de ce dernier dans la complexation en présence du ligand en solution

Par le même procédé J. A. Garcia-Vazquez et Coll [51], ont synthétisé des complexes de cobalt (II), de nickel (II), de cuivre (II), de zinc (II) et de cadmium (II) avec l'anion de base de Schiff 2-tosylamino(2'-pyridyl)aniline (HL). Ces composés ont été caractérisés par l'analyse élémentaire et les méthodes spectroscopiques IR, UV et RMN et par diffraction de rayon X. Le complexe de Co(II) est dans un environnement tétraédrique tordu, chaque anion base de Schiff agit en tant que ligand bidentate avec l'atome d'azote de pyridine non coordonné.

J. A. CASTRO et Coll [52], ont synthétisé par oxydation électrochimique des métaux anodiques (Co, Ni, Cu, Zn et Cd) dans une solution d'acétonitrile contenant une base de Schiff (HL) dérivée de H-pyrrole-2-carbaldehyde et d'un o-aminophenol substitué, les complexes M(HL) et l'acétonitrile-bis {2-[(2-pyrrole) methylimino]-4.6-dimethylphenolato}zinc(II). Les résultats de rayons X montrent que le complexe de Zn (II) est un polyèdre bipyramidal tordu de coordination qui n'inclut pas les atomes d'azote de pyrrole.

J. SAMMARTIN et Coll [53], ont synthétisé par voie électrochimique des complexes neutres, mono et polynucléaires de Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) et Cd (II), avec un ligand heptadentate N,N-bis (3- hydroxy salicylidiene) 1,3 diamino,2- propanol. Les données physico-chimiques montrent que les ions métalliques sont retenus par des ponts d'oxygène dans les complexes polynucléaires. Ils ont confirmé que les complexes de nickel (II) et de cuivre (II) ont une structure tétraédrique et carrée plane respectivement. Par contre ceux de Zinc (II) et de cadmium(II) sont de structure hexa-coordination et de géométrie pseudo octaédrique pour le complexe de Co (II).

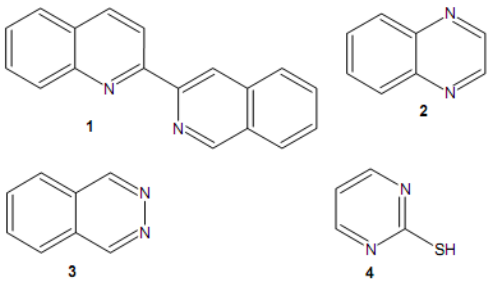
Les même auteurs [54], ont synthétisé électrochimiquement des complexes de Co (II), Ni (II) et Cu (II) mono et polynucléaire avec des ligands bases de Schiff N, N'-bis (3-hydroxy salicylidene), 1.2-diaminopropane (H_4L^1), N, N'-bis-(3-hydroxysalicylidène), (H_4L^2) 1.3-diamino propane et N, N'–bis (3-hydrox salicylidène) 1.4-diaminobutane (H_4L^3). La caractérisation de ces complexes par les méthodes spectroscopiques et magnétiques montre que le ligand participe dans la complexation avec une structure tétradentate dianionique dans les complexes mononucléaire et une structure hexadentate tétra anioniques dans les complexes polynucléaires. Ils ont conclu que les complexes de Ni (II) mono et polynucléaires présentent une géométrie tétraédrique avec les ligands H_4L^2 et H_4L^3 et une géométrie carrée plane avec le ligand H_4L^1. Par contre, les complexes de Cu (II) et de Co (II) présentent une structure polynucléaire.

I. 2. 2. Rappel bibliographiques sur les hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

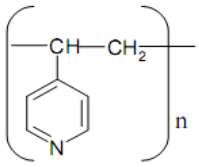
Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons la revue publiée par Schmitt en 1984 «Application of inhibitors for acid media» [55].

Ainsi, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant plusieurs atomes d'azote ; sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique (1M) a été étudiée par Zucchi et coll [56] dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline (1), la

quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

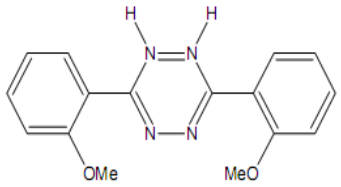


Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [57]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote, incluant des composés hétérocycliques, comme la pyridine, quinoleine et diverses amines ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieux acides [58, 59]. La substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement méthyle dans la pyridine entraîne une nette augmentation de son action inhibitrice [60]. L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer Armco en milieu sulfurique normale par le poly(4-vinylpyridine) (5) a été réalisée par Abed et coll [61]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du polymère étudié en utilisant la perte de poids et des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été montré que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin.



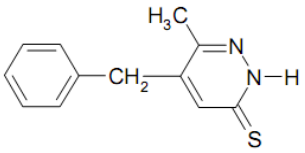
5

A.Elkadi et coll. ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine (6) sur la corrosion de l'acier en milieu acide par différentes techniques [62]. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H_2SO_4 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est proportionnelle au coefficient d'adsorption mais indépendante de la température.

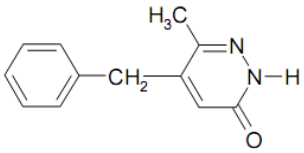


6

Les dérivés de la pyridazine (7 et 8) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la première fois par Hammouti et coll [63]. Ils possèdent un excellent pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. Ces composés restent peu étudiés malgré les études réalisées par F. Bentiss et coll [64].

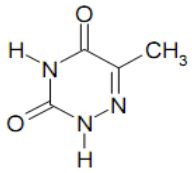


7



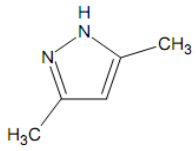
8

L'étude de l'effet de l'addition de quelques triazines sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_3PO_4 2M a été effectuée par Bekkouch et coll [65]. Il a été trouvé que le 6-azathymine (9) est le meilleur inhibiteur de la série étudiée, atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86% à une concentration de 10^{-3}M.



9

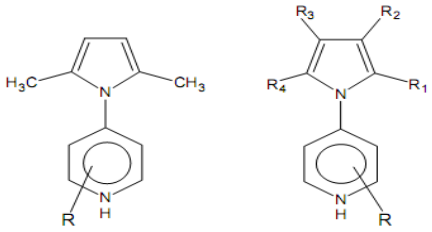
Quelques composés pyrazoliques ont été synthétisés et testés comme inhibiteurs de corrosion pour le fer Armco en milieu chlorhydrique molaire par Touhami et coll [66]. Le 3,5-diméthylpyrazole (10) s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10^{-3}M.



10

Stupnisek et coll [67] ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (11, 12) sur la corrosion du fer en milieu acide concentré en utilisant des méthodes électrochimiques. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des

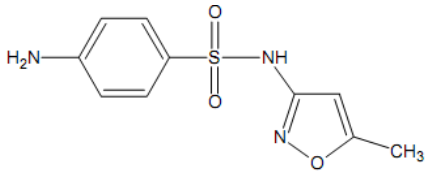
pyrroles est influencée par le type et la position du groupe fonctionnel. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.



R = alkyl ou halogène

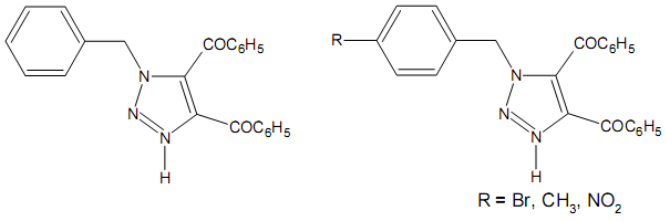
11 **12**

L'effet du sulphaméthoxazole (13) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la gravimétrie [68]. Il a été trouvé que ce composé est efficace dans le milieu corrosif étudié.



13

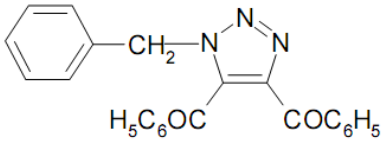
L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (14) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll [69]. Une efficacité inhibitrice supérieure à 95% a été obtenue pour le composé étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (15). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H> Br > CH > NO_2



R = Br, CH_3, NO_2

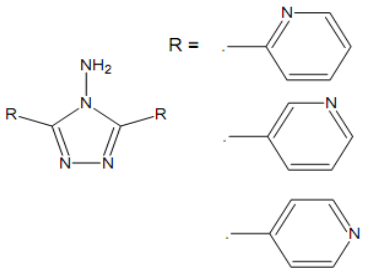
14 **15**

Les propriétés anticorrosion du 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (16) ont été évaluées, par Abdennabi et coll [69], en utilisant la technique de polarisation de Tafel, les mesures d'impédance et la méthode de la résistance linéaire de polarisation. La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1% est réduite de plus de 95% en présence de 50 ppm du triazole étudié. Ce dernier agit comme inhibiteur mixte dans le milieu corrosif considéré.



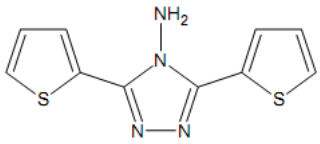
16

L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 2, 3 et 4) (17) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudiée par Mernari et coll [70]. Le 2,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille.



17

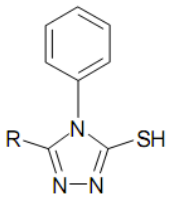
Les 2,5-bis(n-hydroxyphényle)-4-amino-1,3,4-triazoles et les 2,5-bis(n-aminophényl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 2, 3 et 4) ont été synthétisés et étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire à 30°C [71]. L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole (18) sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H_2SO_4 0,5M a été étudié par Bentiss et coll [72] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.



18

La présence de la fonction amine dans les amino-1,2,4-triazoles restreint leur utilisation dans certains milieux, par exemple comme pigments anticorrosion dans certaines peintures. La substitution de la fonction amine par un atome d'hydrogène peut être une solution pour généraliser l'utilisation des triazoles. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude physicochimique des 4H-1,2,4-triazoles ont été développées [73]. Les diverses études effectuées ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'influence de quelques triazoles, substitués par des acides gras (19), sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H_2SO_4 0,5M a été étudiée par Quraishi et coll

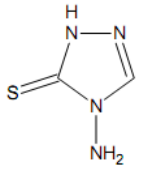
[74]. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces triazoles sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.



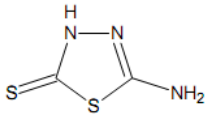
R = $CH_3(CH_2)_{10}$
CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$
CH_2=$CH(CH_2)_8$

19

L'effet du 4-amino-3-thio-1, 2, 4-triazoline (20) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (21) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 3M a été étudié par Osman et coll [75]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (21) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

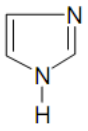


20

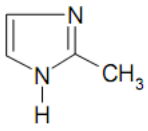


21

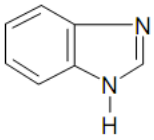
Les dérivés de l'imidazole sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide. L'influence de l'imidazole (22), le 2-méthylimidazole (23) et le benzimidazole (24) sur la pénétration de l'hydrogène et la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique normal a été étudiée par Muralidharan et coll [76]. Ces trois composés hétérocycliques sont plus efficaces en milieu sulfurique. Le benzimidazole (24) donne une efficacité supérieure à 84% en milieu sulfurique par contre le méthylimidazole joue le rôle d'accélérateur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.



22



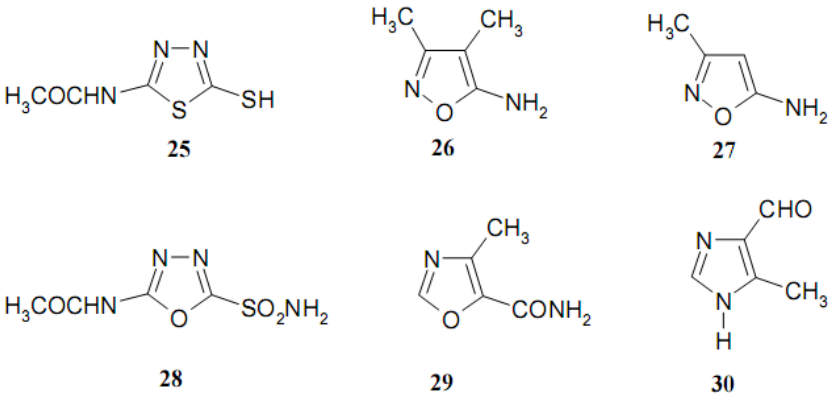
23



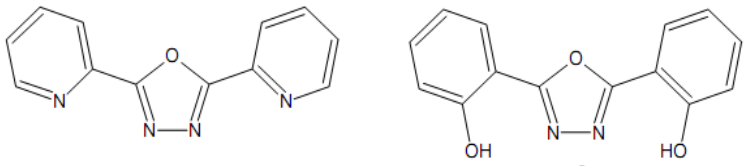
24

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acetylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (25), le 3,4-diméthyl-5-amino-isooxazole (26), le 3-méthyl-5-amino-isooxazole (27), le 2-acetylamino-5-sulphamoyal-1,3,4-oxadiazole (28), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (29) et le 4-methyl-5-imidazole-carbaldehyde (30), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique 1M à 20 °C et en milieu sulfurique 0.5M dans un

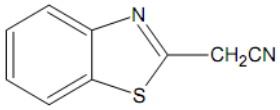
domaine de température de 20 à 60 °C [77]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (30) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



Les oxadiazoles présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier en milieu acide. La première étude a été effectuée sur le 2,5-bis(2-aminophényl)-1,3,4oxadiazole en milieu chlorhydrique molaire [78]. L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (31) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (32) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H_2SO_4 0,5M) a été ensuite étudié par Bentiss et coll [79]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Il a été démontré que la nature du substituant joue un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les 1,3,4 oxadiazoles dissubstitués [80]. Quraishi et coll [81] ont étudié l'influence des 5-mercapto-1-oxa-3,4-diazoles substitués par le phényle, le hydroxyphényle ou le 2-cinnamyle en position 2 sur le processus de corrosion de l'acier en milieu acide. Ils ont montré que ces oxadiazoles présentent de bonnes efficacités inhibitrices et agissent comme des inhibiteurs cathodiques dans HCl 1N et H_2SO_4 1N. Leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Temkin dans les deux milieux corrosifs étudiés.

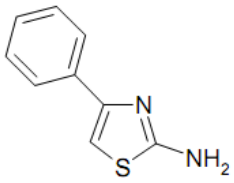


L'effet du 2-cyanométhylbenzothiazole (33) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll [82]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



33

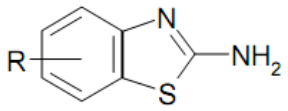
La comparaison des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique du 2-amino-4-phenylthiazole (34) et de ses dérivés a été réalisée en utilisant la gravimétrie et les courbes de polarisation [83].



34

Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : 2-cinnamylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-vanillidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-salicylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2- amino-4-phenylthiadiazole.

Une autre étude a été faite par Uraishi et coll [84] sur l'influence du 2-amino-benzothiazole (35) et ses dérivés substitués sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal dans un domaine de température de 35 à 60 °C. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces produits inhibent la corrosion et que le 2-amino-6-chlorobenzothiazole est le meilleur inhibiteur de la série étudiée. L'ajout de KI dans la solution corrosive a permis d'augmenter les performances inhibitrices de ces thiazoles. Les courbes de polarisation ont montré que ces derniers agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Temkin.



1. R = H,
2. R = CH3,
3. R = OCH3
4. R = Cl

35

Conclusion Générale

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[01] A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi et S. A. Zarei, *Inorg. Chim. Acta,* 358 (2005) 3211.

[02] Q. Zhenlan, C. Shenhao, L. Ying et C. Xuegui, *Corros. SCi,* 44 (2002) 703.

[03] T. Glmartin, J-P. Hart, *Analyst,* 120 (1995) 1029**.**

[04] S. Kamman, M.R.A.Pillari, P. A.Droge et C. L. Borne. *Inorg. Chem. Acta,* 254 (1997) 397.

[05] A. Popova, E. Socolova, S. Raicheva et M. Christov, *Corosr. Sci,* 45 (2003) 33.

[06] S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A.Sghiri et A. Elkoly, *J. Appl. Electrochem,*19 (1989) 83.

[07] K. C. Emeregul et O. Atakol, *Mater. Chem. Phys*, 82 (2003) 188.

[08] M. G. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. Gorbani et M. R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys*, 8 (2003) 800.

[09] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Evrery, *Corrosion. (Nace),* 18 (1962) 262.

[10] D. Schweinsberg, G. George et A. Nanayakara, *Corros . Sci*, 28 (1988) 33.

[11] L. B. Tang, G. N. Mu et G. H. Liu, *Corros. Sci*, 45 (2003) 2251.

[12] T. Jenny, *Chimie organique cours de base*, Institut de chimie organique Université de Fribourg, (1995).

[13] P. Arnaud, *cours de chimie organique* ,15^{émé} Edition dunod, (1990).

[14] J. C. Bünzli, *Chimie de coordination,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,(2005)

[15] G. Courbion, *La Chimie Générale et Inorganique du Deug SM (2005).*

[16] R. G. Pearson. J. AM, *SOC,* 85 (1963) 357

[17] R. G. Pearson. *J. AM. SOC.* 43 (1968) 581

[18] G.Tridot, J. Nicole et M. Wozniazk, *Chimie analytique,* 3 (1970) 265.

[19] M. FONTANA, *Corrosion engineering,* Mc Graw hill international Edition, New York, 1987.

[20] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials protection*, 4 (1965) 79.

[21] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc. 2005.

[22] K. C. Emregu et M. Hayvalı, *Corros.Sci,* 48 (2006) 797.

[23] M. N. Desai, M. B. Desai, C. B. Shah et S. M. *Desai, Corosr.* Sci, 26 (1986) 827.

[24] S.S. Abd El-Rehim, M. A. M. Ibrahi et K. F. Khalid, *Mater. Chem. Phys,* 70 (2001) 268.

[25] S. A. Abd El-Maksoud, *Corros. Sci,* 44 (2002) 803.

[26] E. L. Din – Ştirbu**,** Thèse de doctorat, Université de Pitesti (Roumanie), Nov. 2005.

[27] A. Fiala, *Thèse de doctorat*, Université Mentouri Constantine, 2007.

[28] L. Andrewl, W. Nathaniel, H. Banyle, et A. Joseph, *Inorg. Chem,* 36 (1997) 5132.

[29] C. A. Surishan, P. K. Bhattachrya et *J. Molec. Cataly*, 130 (1998) 73.

[30] Eva- Franco, E. Lopez- Torres, M. Antonia Mendialo et M. T. Sevela, *Polyhedron,* 19 (2000) 441.

[31] M. J, Dominguez-Vera, Fernando Camara, Jose. M. Moreno, J. Isac-Garcia et Enrique Colacio, *Inorg. Chim. Acta,* 306 (2000) 137.

[32] J. Losada, I. Del peso, L .Beyer. *Inorg. Chim. Acta,* 321 (2001) 107.

[33] P. Day, N. J. Snders et *Chem. Soc,* (1967) 1530.

[34] A. Pfeil et J. M. Lehn, Chem. Soc, (1992) 838.

[35] M. Armando, J. R. Ken- Ichi Ando et N. Yoshiro, *Inorg. Chim. Acta,* 314 (2001) 27.

[36] H. Kaypour, S. S. Zadeh et R. G.Pritchard, *Molécules*. 6 (2001) 909.

[37] S. Samal, S acharya et R . K. DEY, *Talanta*, 57 (2002) 1075.

[38] H. Kaypour et R. V.PARISH, *Molécules*. 7 (2002) 140.

[39] M. Si. Ray, R. Bhattacharya, S. Chaudhuri, L. Righi, G. Mukhopadhyay et A. ghosh, *Polyhedron,* 22 (2003) 617.

[40] N. Daneshyar, A. A. Entezami et A. A. Khandar, *Polyhedron,* 22 (2003) 1437.

[41] Xiaobao Li, Ghezai .T. Musie et D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta*, 355 (2003) 328.

[42] T.Yamammura, .K.Shirasaki, Y. Shiokawa, Ynakamura et S-Y Kim, *Journal of Alloys and Compounds,* 374 (2004) 207.

[43] S.K. H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghosh, Chen-Hsing hung et B. K. Ghosh, *Polyhedron,* 24 (2005) 1755.

[44] S.Chattopadhyay, M. S. Ray, Siddhartha, Chaudhuri, G. Mukhopadhyay, G. Bocelli, A. Cantoni et A. Ghosh, *Inorg. Chim, Acta,* 359 (2006) 1367.

[45] A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick et N. Chattopadhyay, *Polyhedron,* 25 (2006) 1753

[46] D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. A. Khan et G. Bouet, *Trans. Met. Chem,* 29 (2003) 245.

[47] A. Ghames, T. Douadi, D. Hafar, S.Chafaa, M. Allain, Mustayeen , A. Khan et Gilles. M. Bouet, *Polyhedron,* 25 (2006) 3201.

[48] S. Issaadi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, D. Séraphin, M. A. Khan, et G. Bouet, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic et Nano-Metal Chemistry*,35 (2005) 875.

[49] I. Kaabi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, Magali Allain, M. A. Khan, et G. Bouet, *Trans.Met.Chem*,32 (2007) 666.

[50] D. G. Tuck, *Pure. Apply. Chem*, 51 (1979) 2005.

[51] J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, Maria. L. Duran, A. Sousa, A. D. Gamovskii et A. S. Burlov, *Polyhedron,* 9 (1998) 1547.

[52] J. A. Castro, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Macias et A. Sousa, *Polyhedron*, 11 (1993) 1391

[53] J. Smmartin, M. R. Bermejo, A. Garia-DEIBE et M. M. Carmen, *Polyhedron,* 19 (2000) 185.

[54] J. Smmartin, M. R. Bemejo, A. M. M. Gacia-Deibe et O.R – Nascimento, *Inorg. Chim. Acta,* 318 (2001) 135.

[55] G. Schmitt, *Brit. Corros. J,* 19 (1984) 165.

[56] F. Zucchi et G. Trabanelli, Proc. *7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N, 5 (1990) 330.

[57] N. Harckerman, R. M. Hurd, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, (1962) 166.

[58] B. Sathianandan, K. Balakrishan et N. Subramanyan, *Brit. Corros. J*, 5 (1970) 270.

[59] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu et *J. Electrochem. Soc. Ind*, 32 (1983) 47.

[60] V.S. Sastri et *J.R. Perumareddi, Corrosion*, 50 (1994) 432.

[61] Y. Abed, B. Hammoiti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri et K. Elkasemi, *Bull. Electrochem*, 17 (2001) 105.

[62] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci*, 42 (2000) 703.

[63] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti et N. Benchat, *Prog. Org. Coat*, 45 (2002) 373.

[64] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée et M. Traisnel, *Appl. Surf. Sci*, 252 (2006) 2684.

[65] K. Bekkouch, A. Aouniti et B. Hammouti, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol*, 96 (1999) 838.

[66] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit et A. Ramdani, *Bull. Electrochem*, 16 (2000) 245.

[67] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion*, 48 (1992) 924.

[68] E. E. El-Sherbini, *Mater.Chem. Phys*, 61 (1999) 223.

[69] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi et S.T. A. Orabi, *Corros. Sci*, 38 (1996) 1791.

[70] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corosr. Sci*, 40 (1998) 391.

[71] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et B. Mernari, *J. Appl. Electrochem*, 29 (1999) 1073.

[72] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, *Corros. Sci*, 41 (1999) 789.

[73] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre et M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci*, 161 (2000) 194.

[74] M. A. Quraishi et D. Jamal, *J. Appl. Electrochem*, 32 (2002) 425.

[75] M. M. Osman, E. Khamis et A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont*, 41 (1994) 60.

[76] S. Muralidharan et S. Iyer Venkatakrishna, *Anti-Corros. Met & Mat*, 44 (1997) 100.

[77] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, Proc. *8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1995) 257.

[78] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, *Corrosion*, 55 (1999) 968.

[79] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *Corros. Sci*, 42 (2000) 127.

[80] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin et F. Bentiss, *Corros. Sci*, 43 (2001) 951

[81] M.A. Quraishi et R. Sardar, *Mat. Chem. Phys*, 78 (2002) 425.

[82] S.S. Abd, El-Rehim, S.A.M. Refacy, F. Taha, M.B. Saleh et R.A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem*, 31 (2001) 429.

[83] M.A. Quraishi, M.A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan et S. Iyer Venkatakrishna, *J. Appl. Electrochem*, 26 (1996) 1253.

[84] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan et S. Iyer Venkatakrishna, *Brit. Corros, J*, 32 (1997)72

[85] J. Besson et J. Guttan, *Manipulation d'Electrochimie*, Edition Masson, (1975)

[86] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler et T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composes organique*, Editeur WILEY & SONS (1991).

[87] M. Chavanne, G.J. Beaudoin et A.Jullien, *Chimie Organique expérimentale,* Edition Modulo belin**.**

[88] Yue-Peng Cai, Cheng-Yong SU, A. Wuxu, Bei-Sheng Kang, YE- Xiang Tong, Han-Quin Liu et Sun Jie, *Polyhedron,* 20 (2001) 657-662**.**

[89] Gabielli, technique de l'ingénieur, (1994) 2210

[90] Grundberg, technique de l'ingéniur M8 (1989)1908-9.

[91] D.Baner ,M.Lamache et C.Colin , G. Coté :*technique de l'ingénieur*, 5 (1985) 2125.

[92] Yue-Peng Cai, Cheng-Yong SU, A. Wuxu, Bei-Sheng Kang, YE- Xiang Tong, Han-Quin Liu et Sun Jie, *Polyhedron,* 20 (2001) 657.

[93] F. Averseng, P. G-Lacroix, I. Malfant et N. Périssé, *Inorg. Chem,* 40 (2001) 3797.

[94] P. E. Aranha, S. Romera, Luiz A. Ramos, E. R. Dockal et E. T. G. Cavalheiro, *Thermochim. Acta,* 453 (2007) 9.

[95] S.H. Rahaman, H. Chowdhury et B. K.Ghosh, *Polyhedron*, 24 (2005) 1755.

[96] S. H. Rahaman, B. K.Ghosh, R.,Ghosh et T. H. Lu, *polyhedron*, 24 (2005) 1525.

[97] F. Karipcin, H.I. Ucan et I.Karatas. *Turk. J. Chem.* 27 (2003) 453.

[98] K. Alomar, M. A. Khan ,M. Allain et G. Bouet, *Polyhedron*, 28 (2009) 1273.

[99] M. El-Behery et H. El-Twigry. *Spectrochim. Acta*, Part A 66 (2007) 28.

[100] S. Ferrer, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Muller, M. B. Cingi, M. Lanfranchi, A. M. M. Lanfredi et J. Ribas, *Inorg.Chem*, 39 (2000) 1859.

[101] X. S.Tan, J. Chen, Z. N.Chen, P. J. Zheng et W. X. Tang, *Inorg. Chim. Acta*, 234 (1995) 27.

[102] R. Karmakar ,C.R. Choudhury, D. Hughes, G. A.Yap , M. S.El Fallah et S.Mitra. *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 1184.

[103] R. Shukla, S. Mondal *et* P. K.Bharadwaj, *Polyhedron*, 11 (1992) 1837.

[104] E. Brillas, R.Oliver, F. Estrany, E. Rodriguez *et* S.Tejero, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1623.

[105] P. Gili, M.G. M. Reyes, P. M. Zarza, I.L.F.Machado, M.F.C.Guedes, DA Silva, M. A. N. D. A. Lemos et A. J. L. Pombiero, *Inorg. Chim. Acta*. 244 (1996) 25.

[106] M. M. H. Khalil, M. M. A. et R. M. Ramadan, *Spectrochim. Acta*, part A 61 (2005) 157.

[107] D. M. Boghaei, M. Behhzad et A. Bezaatpour , *J. Mol Catalysis A :Chem,*1(2005) 241.

[108] J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. M. Garia-Deibe, M. Maneiro, C. Lage et A. J. Costa-Filho, *Polyhedron*, 19 (2000) 185.

[109] J. M. Fernandez-G, F. A. Lopez-Duran, S. Hernandez-Ortega, V. G. Vidales, N. M. Ruvalcaba et M. A.Martinez. *J. Molec. Struc.* 612 (2002) 69.

[110] E. Peréira, L. Gomes et B. Decastro, *Inorg. Chim. Acta*, 271 (1998) 83.

[111] S. Ozalp-Yaman,V. Kasumov et A.M. Onal, *Polyhedron*, 24 (2005) 1821.

[112] S. Fletcha, *Electrochim.Acta,* 28 (1983) 917.

[113] G. Gunawardena, G. Hills et I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem,* 138 (1982) 225.

[114] J.M. Costa et J.M. Luch, *Corros. Sci*, 24 (1984) 929.

[115] R. Hasanov, M Sadıkog˘lu et S Bilgic¸, *Appl. Surf. Sci*, 253 (2007) 3913.

[116] K.C. Emregu¨ l et O. Atakol, Mater. Chem. Phys, 83 (2004) 373.

[117] M. Behpour , S.M. Ghoreishi et M. Salavati-Niasari, *Mat. Chem. And Phys*, 107 (2008) 153.

[118] S. A. Ali ,H. A. Al-Muallem, S. U. Rahman et M.T. Saeed, *Corros. Sci*, 50 (2008) 3070.

[119] F. Mansfield, M. Wakening et S. Tsai, c*orrosion*, 37 (1982) 301.

[120] Z. Stoynov, *Electrochem. Acta*, 35 (1990) 1493.

[121] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenee, *Corros. Sci*. 42 (2000) 703.

[122] Fouad BENTISS, habilitation à diriger des recherches, l'université des sciences et technologies de Lille,

[123] R. Fuchs-Godec et V. Dolecek, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, 244 (2004) 73.

[124] H. Keles, M. Keles¸ I. Dehri et O. *Serinda, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320 (2008) 138.

[125] E. Kamis, F Bellucci, R.M. Latanision et E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.

[126] H. Keles¸ M. Keles¸ I. Dehri et O. Serinda˘g, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320 (2008) 138.

[127] S.L. Li, Y.G.Wang, S.H. Chen, R. Yu, S.B. Lei, H.Y. Ma et D.X. Liu, *Corros. Sci*, 41 (1999) 1769.

[128] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani et M.R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys*, 78 (2003) 800.

[129] A. Dadgamezhad, I. Sheikhshoaie et F. Baghaei, *Anti Corros. Met. Mater*, 51 (2004) 266.

[130] F. Bentiss, M. Lagrene´e, M. Traisenl et J.C. Hornez, *Corros. Sci*, 41 (1999) 789.

Annexe