

Université Mohamed Boudiaf - M'sila



FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Numéro de série :

Numéro d'inscription : **DCH/02/06**

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique

THEME

**Synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff tetradentates,
Applications électrochimiques**

Présenté Par

KHENICHE Abdelhakim

Soutenu le :/...../

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
MERROUCHE Abdallah	Professeur	UMB M'sila	Président
OURARI Ali	Professeur	UFA Sétif-1	Rapporteur
TELLI Laid	Professeur	UMB M'sila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	MCA	UMB. BBA	Examineur
KABOUB Lakhmissi	Professeur	UFA Sétif-1	Examineur
LATELLI Nadjia	Professeur	UMB M'sila	Examinatrice
Dakhouche Achour	MCA	UMB M'sila	invité

Année Universitaire : **2018/2019**

Remerciement

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), Faculté des Sciences, Département de chimie, l'Université Mohamed Boudiaf- M'sila, sous la direction de Monsieur le Professeur **Ali OURARI**.*

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Ali OURARI**, qui fut un directeur de thèse vigilant et consciencieux malgré ses nombreuses obligations. De m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité que je n'oublierai jamais, Je lui en suis reconnaissant. Soyez assurée de mon attachement et de ma profonde gratitude.*

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Madame Boudiaf Akila qui m'a tracé le chemin de réussite.

Je tiens également à remercier Docteur Dakhouche Achour le Directeur du laboratoire (LMI), pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury,

Bahloul Ahmed Université Mohamed Bachir Elibrahimi- BBA

KAABOUB Khemici Université de Sétif-1, Monsieur L

Laid Telli, Professeur à l'Université de Mohamed Boudiaf- M'sila.

Madame Latali Nadja, Doctor à l'Université de à l'Université de Mohamed Boudiaf- M'sila pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

DÉDICACE

Je dédie ce Travail ...

À Dieu tout puissant

À ma mère.

À mon père.

À mon épouse

À mes petites fille Farah, Kounouz et Rawane.

À mes frères et sœurs

*A mes Amis, Dehimi Ahmed, Himeur Ahmed, Wahid lakhdar
Hamina, Djidel Nadir, Djidel Hocine (Djamel), Herizi Abdennour*

Que ce travail soit pour nous une joie partagée.

Pour vos soutiens de toutes formes dont j'ai bénéficié de votre part.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	8
Figure I.2. Corrosion granulaire.....	5
Figure I.3. Corrosion Généralisée.....	10
Figure I.4. Corrosion par piûres.....	10
Figure I.5. Corrosion caverneuse.....	10
Figure I.6. Corrosion intergranulaire.....	11
Figure I.7. Diagramme de pourbaix	14
Figure I.8. Courbe de polarisation anodique d'un métal ferreux.....	15
Figure I.9. Représentation graphique de droite de Tafel.....	19
Figure I.10. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	22
Figure I.11 : Schéma d'une fonction de transfert.....	23
Figure I.12. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.....	25
Figure I.13. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	26
Figure I.14. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	26
Figure II.1. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	32
Figure II.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.....	33
Figure II.3 Réaction de formation d'une base de Schiff.....	39
Figure II.4 Mécanisme réactionnel de la formation d'une base de Schiff.	40
Figure II.5. Modèle d'adsorption de BBI en accordance avec PZC sur l'acier.....	41
Figure II.6. L'adsorption de la base de Schiff de l'indole sur la surface de l'acier.....	42
Fig II.7 Structure moléculaire des trois inhibiteurs (P1; X = H, P2; X = Cl, P3; X = Br).....	45
Figure III.1 Structure de l'inhibiteur (3-DHPM).....	40

Figure III.2 : Structure de l'inhibiteur (4-DHPM).....	41
Figure III.3 : Structure de l'inhibiteur (5-DHPM).....	49
Figure III.4 : Structure de l'inhibiteur (5-DHPS).....	53
Figure III.5 : Structure de l'inhibiteur (5-DHPSS).....	54
Figure III.6. Spectre RMN protons de composés 3-DHPM.....	56
Figure III.7. Spectre RMN protons de composés 4-DHPM.....	70
Figure III.8. Spectre RMN protons de composés 5-DHPM.....	71
Figure III.9. Spectre RMN protons de composés 5-DHPS.....	71
Figure III.10. Spectre RMN protons de composés 5-DHPSS.....	72
Figure III.11. Spectre Carbone ^{13}C des composés 3-DHPM.....	7
Figure III.12. Spectre Carbone ^{13}C des composés 4-DHPM.....	73
Figure III.13. Spectre Carbone ^{13}C des composés 5-DHPM.....	73
Figure III.14. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 3-DHPM	74
Figure III.15. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 4-DHPM	75
Figure III.16. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 5-DHPM	75
Figure III.17. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 5-DHPS	75
Figure III.18. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 5-DHPSS	76
Figure III.19 Spectre électronique de 3-DHPM, 4-DHPM et 5DHPM dans le DMF.....	77
Figure IV.1 Montage d'un système de mesure électrochimique d'impédance.....	87
Figure. IV. 2. Courbes de polarisation de l'acier X52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs à 20°C.....	96
Figure. IV. 3 : variation de l'activité inhibitrice en fonction de concentration des inhibiteurs.....	98
Figure. IV.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier X52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs à 20°C.....	99
Figure. IV.5. Circuit équivalent à interface électrochimique : Acier /HCl 1M + 5-DHPS, 1 mM à 20°C.....	101

Figure. V.6. Diagrammes de Bode (Module) pour les cinq inhibiteurs de différentes concentrations à 20°C.....	103
Figure. V.7 Courbe de polarisation de l'acier X52 dans l'HCl en absence et en présence de l'inhibiteur 5-DPM dans la gamme de température de 20°C-50 °C.....	104
Figure. V.8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de bases de Schiff testés à 30°C.....	108
Figure. V.9. Courbe d'Arrhenius de $\ln(i_{corr}) = f(1000/T)$ pour l'acier X52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M des inhibiteurs testés.....	109
Figure. V.10. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X52 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteurs.....	111
Figure V.11. Images MEB de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); 1mM 2,3-op + 1,0 M HCl (c); 1mM 2,4-dpm + 1,0 M HCl (d) 1mM 2,5-dpm après 24 h d'immersion à 20 ° C.....	113
Figure V.12. Spectres EDX de MS (a), MS dans HCl 1 M (b), MS dans HCl 1 M avec 3-DHPM (c), 4-DHPM (d) avec 5-DHPM (e) à 1 mM.....	114
Figure IV.13 . Images tridimensionnelles AFM de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); 1 mM MS dans HCl 1 M avec BS1 (c); 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec BS2 (d) 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec BS3 (d) ; après 24 h d'immersion à 20°C.....	115
Figure IV.14. Images bidimensionnelles AFM de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); dans HCl 1 M avec BS1 (c); 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec BS2 (d) 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec BS3 (d) ;après 24 h d'immersion à 20°C.....	115
Figure V. 15. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs a) 3-DHPM, b) 4-DHPM et c) 5-DHPM.....	118
Figure V. 16. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs des inhibiteurs a) 3-DHPM, b) 4-DHPM et c) 5-DHPM.....	119
Figure. V.17. Vue de profile et top views de la conformation la plus stable de l'adsorption de, (sur la surface de Fe (110) calculée par MD simulations dans la phase gazeuse et la phase aqueuse.....	125

LISTE DES Tableaux

Tableau III.1 : liste des réactifs et solvant utilisé.....	62
Tableau III.2 déplacement chimique de différent type de protons dans les cinq inhibiteurs.....	69
Tableau III.2 Valeurs de bandes de vibration caractéristiques des bases de Schiff synthétisés.....	76
Tableau III. 3. Valeurs de principales bandes d'absorption du spectre UV-vis des bases de Schiff dans le DMF.....	77
Tableau IV.1. Composition chimique de l'acier au carbone X52 en % massique.....	86
Tableau IV.2. Influence de concentration sur les paramètres électrochimiques de la corrosion dans 1M HCl en absence et en présence de d'inhibiteurs à 30°C.....	94
Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques de l'acier X52 dans HCl 1 M, avant et après l'addition de différentes concentrations des composés 3-DHPM-5- à 20 °C....	102
Tableau IV.4. Effet de température sur les paramètres électrochimiques de la corrosion dans 1.0 M HCl en absence et présence de 10 ⁻³ M d'inhibiteurs.....	104
Tableau IV.5 : des paramètres d'activation de l'acier X52 1M d'HCl de l'absence et présence des inhibiteurs.....	108
Tableau IV.6 : des paramètres d'activation de l'acier X52 1M d'HCl de l'absence et présence des inhibiteurs tests.....	110
Tableau. IV.7. Les paramètres quantiques calculés pour les cinq inhibiteurs.....	117
Tableau IV.8 Valeurs des densités de charges pour les cinq inhibiteurs.....	122
Table IV.9 Fonctions de Fukui pour les cinq composés base de Schiff calculée à partir des charges atomiques de Mulliken.....	123
Tableau IV.10. Valeur d'énergies d'interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe (110) en (kcal/ mol).....	126

Sommaire

Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralité sur la corrosion

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux.....	7
I.1.Types de corrosion.....	8
I.1.2. Corrosion généralisée.....	9
I.1.3. Corrosion par piqûres.....	10
I.1.4. Corrosion par crevasses.....	10
I.1.5. Corrosion intergranulaire :.....	10
I.2. Corrosion de l'acier.....	11
I.3.1 Influence de l'oxygène.....	11
I.3.2 Influence du pH.....	12
I.3.3 Température.....	12
I.3.4 Facteurs métallurgiques.....	12
I.4. Nature électrochimique de la corrosion.....	13
I.4.1 : Corrosion électrochimique.....	13
I.5. Cinétique électrochimique.....	15
I.5.1- Surtension ou polarisation.....	15
I.5.2. Cinétique d'un processus électrochimique simple.....	16
I.5.3. Relation courant-tension.....	17
I.5.3.1. Le processus réactionnel est cathodique : $\eta < -100\text{mV}$:.....	17
I.5.3.2. Le processus réactionnel est anodique : $\eta > 100\text{mV}$	18
II.6. Méthodes électrochimiques pour la mesure de la vitesse de corrosion.....	19
II .6.1. Méthode stationnaire : courbes de polarisation.....	19
II .6.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic (transfert de charge).....	20
II.6.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	21
II.6.2.1. Représentation classique des données.....	23
II.6.2. 2. Circuits électriques équivalents.....	24
I.7. Références Bibliographiques.....	27

Chapitre II

Inhibiteurs de corrosion de type bases de Schiff

II.1 Les inhibiteurs de corrosion.....	30
II.1.1. Définition.....	30
II.2.2. Conditions et domaines d'utilisation.....	30
II.3 Classes d'inhibiteurs.....	31

II.3.1 Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur	31
II.3.1.1. Inhibiteurs inorganiques	31
II.3.1.2 Les inhibiteurs organiques	31
II.3.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	31
II.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique	32
II.3.2.2. Mécanisme d'action interfacial.....	33
II.4. Adsorption des inhibiteurs.....	34
II.4.1. Adsorption physique.....	34
II. 4. 2. Adsorption chimique	34
II.4.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	35
II.4.3.1 Isotherme de Langmuir.....	35
II.4.3.2. Isotherme de Temkin	35
II.4.3.3. Isotherme de Frumkin.....	35
II.4.4. Liaison électrostatique	36
II.4.4.1. Charge de la surface.....	36
II.4.4.2. Charge de l'inhibiteur :	37
II.4.5. Liaison chimique	37
II.4.6. Influence de la charge de surface.....	37
II.4.7. Influence de la structure de la molécule	37
II.4.8. Liaison π	38
II.4.9. Complexes de surface	38
II.4.10. Liaison hydrogène	38
II.5. Rappel bibliographique sur les bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion.....	38
II.5.1 Inhibiteurs bases de Schiff.....	38
II.6. Références Bibliographiques	56

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des composés bases de Schiff tétraphénoliques

III.1. Introduction	62
III.2. Conditions expérimentales et techniques d'analyses.....	62
III.2.1. Solvants	62
III.3. Méthodes d'analyses :	62
III.3.1. Spectre infrarouge	62
III.3.1.1. Principe:	62
III.3.1.2. Appareillage	63
III.3.2. Spectres électroniques d'absorption UV-visible	63
III.3.2.1. Principe.....	63
III.3.2.2. Appareillage	64
III.3.3. Spectres RMN du proton ^1H et carbone ^{13}C	64
III.3.3.1. Principe :	64

III.3.3.2. Appareillage	64
III.3.4. Analyse élémentaire	65
III.3.4.1. Principe.....	65
III.3.4.2. Appareillage	65
III.3.5. Point de fusion.....	65
III.4 Synthèse des inhibiteurs	66
III.4.1. N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (3-DHPM)	66
III.4.2. N,N'-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (4-DHPM)	66
III.4.3. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (5-DHPM)	67
III.4.4. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl sulfide : (5-DHPS)	67
III.4.5. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-aminophenyl disulfide (5-DHPSS)	68
III.5. Résultats et discussion.....	68
III.5.1. Spectres RMN 1H	68
III.5.2. Spectre Carbone 13C.....	72
III.5.3. Spectres infrarouges	73
III.5.4. Spectre électronique	76
Conclusion du chapitre III.....	77
III.6. Références bibliographiques	78

Chapitre IV

Etude de pouvoir inhibiteur des composés iminiques sur l'acier X52

IV.1. Introduction.....	83
IV.2 Procédures Expérimentales	84
IV.2.1. Préparation du Matériaux utilisés.....	84
IV.2.2. Préparation des solutions.....	84
IV.2.3. Mesures électrochimiques	84
IV.2.3.1. Courbe de polarisation dynamique.....	85
IV.2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	86
IV.2.3.3. Modèle de circuit équivalent	86
IV.2.4. Paramètres thermodynamiques	87
IV.2.5 Études des isothermes d'adsorption.....	87
IV.2.6. Techniques d'analyses de surface	88
IV.2.8. Microscopie de force atomique	89
IV.2.9. Calculs Quantique	90
IV.2.9.1. Descripteurs locaux (indices de Fukui).....	90
IV.2.10. Simulation moléculaire dynamique.....	91
IV.3 Résultats et discussion.....	93
IV.3.1. Courbe de polarisation potentiodynamique	93
IV.3.1.1. Effet de la concentration	96
IV.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	97

IV.3.3. Effet de la température	102
IV.3.4. Isotherme d'adsorption.....	105
IV.3.4.1. Adsorption physique	105
IV.3.4.2. Adsorption chimique.....	105
IV.3.5. Thermodynamique d'adsorption	107
IV.3.5.1. Energie d'activation apparente.....	108
IV.3.6. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).....	111
IV.3.7. L'analyse du profil EDX.....	112
IV.3.8. Études de microscopie à force atomique	113
VI.4. Relation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice	115
IV.4.1 Orbitales moléculaire frontières HOMO et LUMO	115
IV.4.2 Moment Dipolaire (μ) :	118
IV.4.3 Descripteurs locaux.....	119
IV.4.4. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO	120
IV.4.5. Réactivité chimique locale (fonctions de Fukui).....	122
IV.5. Modelisation moléculaire MD	124
IV.6. Conclusion du chapitre.....	126
IV.7. Références bibliographiques	127
<i>Conclusion Générale</i>	
Conclusion générale:	137

***Introduction
Générale***

Introduction Générale

La corrosion est l'attaque destructive d'un matériau par réaction avec son environnement. Les graves conséquences du processus de corrosion sont devenues un problème d'importance mondiale. En plus de nos contacts quotidiens avec cette forme de dégradation, la corrosion provoque la fermeture des usines, le gaspillage de ressources précieuses, la perte ou la contamination du produit, réduction de l'efficacité, maintien des coûts et coût élevé sur-conception. Les coûts économiques de la corrosion sont évidemment énormes. Le facteur économique est l'objet principal de la majeure partie de la situation actuelle.

Le contrôle de la corrosion est obtenu en reconnaissant et en comprenant le mécanisme de corrosion en utilisant des matériaux résistants à la corrosion. L'acier doux est largement utilisé dans de nombreuses industries en raison de sa fabrication économiquement rentable et facile, mais il est soumis à la corrosion dans des conditions environnementales agressives. L'environnement peut être un liquide, gaz ou mélange de solides et de liquides.

L'acier doux est considéré comme l'élément le plus important dans les matériaux de construction. Il est largement utilisé dans les industries chimiques, mais il est sensible aux solutions agressives. L'acide chlorhydrique est l'un des acides qui a de nombreuses utilisations dans le décapage acide de l'acier et des alliages ferreux, le nettoyage acide et le nettoyage de puits de pétrole [1-2]. Ici, des efforts assidus ont été déployés pour promouvoir et concevoir des inhibiteurs de corrosion efficaces empêchant la corrosion. La nécessité de réduire le processus de corrosion nécessite l'utilisation d'inhibiteurs, en particulier des composés organiques, qui représentent l'un des moyens simples de lutter contre la corrosion dans les milieux acides [3-5]. En général, les composés organiques hétérogènes possèdent un caractère polaire causés par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ayant la tendance de résister à la corrosion. Ces composés forment de fortes liaisons de coordination avec les atomes de Fe, ce qui conduit à l'adsorption des espèces et à la formation d'un film sur la surface métallique et peut créer un chélate stable avec des métaux [6,7]. Les bases de Schiff, parmi ces composés organiques, formées par une réaction de condensation entre une amine primaire et une cétone ou aldéhyde, avec $R_2C = NR-$ comme formule générale sont identifiées comme des exemples distingués de cette catégorie. Leur aptitude à freiner la corrosion acide de l'acier doux [9,10], du cuivre [11] et de l'aluminium [12] a été explorée. Des recherches antérieures ont généralement confirmé que les bases de Schiff aromatiques sont efficaces pour inhiber la corrosion sous différents milieux corrosifs [13-15]. L'avantage majeur de nombreux composés à base de Schiff est mis en évidence par leur

polyvalence et leur simplicité de synthèse à partir de matériaux relativement peu coûteux [16]. L'adsorption et donc la performance des inhibiteurs contre la corrosion sont fortement affectées par la taille, l'orientation, la forme et la charge électrique de la molécule [17]. Il a été scientifiquement prouvé que le substituant pourrait également améliorer la planarité de la molécule inhibitrice, éventuellement par conjugaison étendue, et minimiser l'orientation spatiale (3D) probable de la molécule à une conformation stable. Une molécule à orientation plane montre une efficacité plus élevée dû à l'adsorption forte sur la surface métallique, et couvre une plus grande zone de surface comparé avec des molécules d'inhibiteurs non planes [18].

La performance d'inhibition de la corrosion par des molécules inhibitrices synthétisées a été réalisée par des techniques électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les mesures de la polarisation potentiodynamique, ce qui permet de calculer et analyser l'efficacité inhibitrice des molécules. Cependant, ces techniques ne permettent pas d'explorer le mécanisme d'inhibition réel à l'interface de la solution métallique. Il est également impossible d'expliquer pourquoi de petites modifications dans le squelette moléculaire des inhibiteurs imposent un effet profond sur leur pouvoir inhibiteur. Pour cela, nous avons concentré notre attention sur les techniques de simulation assistée par ordinateur. En raison du développement de matériels et de logiciels performants de calcul et de simulation. À partir de ces considérations, Il est hautement possible de fournir une explication concernant les performances des inhibiteurs au niveau atomique et moléculaire [19,20]. Cependant, ils ont également découvert que, parmi les nombreuses techniques théoriques disponibles, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la simulation de dynamique moléculaire (MD) sont les plus authentiques afin d'établir la relation entre les propriétés moléculaires des inhibiteurs et leurs efficacités d'inhibition correspondantes.

Toutefois, dans la littérature, l'étude de l'efficacité de l'inhibition des bases de Schiff phénoliques a été concentrée sur un seul groupe hydroxyle situé sur les deux fragments symétriques de benzaldéhyde [21]. Le choix de notre produit est soutenu par la présence de deux groupes hydroxyle dans la partie salicyl aldéhyde, ce qui n'a pas encore été étudiée. De plus, la présence de quatre groupements hydroxyle sur la partie aromatique produit au moins deux sites protonés probables, dans lesquels l'adsorption de ces molécules sur la surface du métal augmente.

Les considérations précédentes offrent la possibilité de synthétiser cinq molécules de bases de Schiff avec les structures illustrées, à savoir, N,N-bis (2,3-dihydroxybenzylidène) -4,4'-diphénylméthane (2,3-DHPM), N,N-bis(2,4-dihydroxybenzylidène) -4,4'-diphénylméthane (2,4-DHDPMM) et N,N-bis (2,5-dihydroxybenzylidène) -4,4'-diphénylméthane (2,5 -DHPM), N,N-bis (2,5-dihydroxybenzylidène) -4,4'-diphénylsulfure (2,5 -DHPS) et N,N-bis (2,5-dihydroxybenzylidène) -4,4'-diphényldisulfure (2,5-DHPSS) . L'introduction de groupement hydroxyle en différentes positions dans le cycle aromatique de l'aldéhyde tel que le 2,3-dihydroxybenzaldéhyde, le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde et le 2,5-dihydroxybenzaldéhyde produit une densité d'électrons plus élevée. De plus, nous avons introduit un pont sulfure et bisulfure à la place du carbone, pour voir l'effet de l'hétéroatome du pont sur l'activité inhibitrice. Des simulations quantiques sont utilisées pour associer la structure chimique à l'efficacité inhibitrice. Les simulations dynamiques moléculaires (MD) sont destinées à étudier les conformations stables possibles des molécules adsorbées sur la surface de l'acier, et également les énergies d'interactions entre les molécules adsorbées et la surface du métal.

-Le premier chapitre est consacré à l'étude théorique sur la corrosion, y compris la cinétique électrochimique des processus de corrosion. Ainsi, la thermodynamique des processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'un métal et les techniques électrochimiques utilisées.

-Le deuxième chapitre présente un aperçu sur les inhibiteurs de corrosion, suivie d'un rappel bibliographique sur l'utilisation des composés bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs.

Le troisième chapitre sert à la caractérisation des composés bases de Schiff synthétisés par les méthodes spectrales telles que : Résonance magnétique nucléaire des protons (RMN¹H), carbone treize (RMN ¹³C), spectroscopie Infrarouge, UV-vis et l'analyse élémentaire.

.- Le troisième chapitre étudie l'effet de la substitution sur le pouvoir inhibiteur des composés bases de Schiff (azométhine) sur l'acier X52 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1M. Cette étude comprend :

- le quatrième chapitre décrit l'effet de la position du groupement hydroxyle et le pont carboné et soufré porté par les inhibiteurs sur le pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier X52 en milieu agressif d'HCl 1M. L'étude touche trois éléments essentiels dans ce chapitre :

- évaluation de l'activité inhibitrice des inhibiteurs par différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

- faire ressortir l'intérêt de l'utilisation des isothermes d'adsorption afin de comprendre le mécanisme interaction métal-inhibiteur. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par microscopie électronique à balayage (MEB).

- Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectué en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec le logiciel Gaussian 09.

Références

- [1] Woodard & Curran Inc., Industrial Waste Treatment Handbook, 2006.
- [2] Shone. E.B., "Corrosion in the petrochemical industry";, 1995.
- [3] Hosseini. S.M.A., Azimi. A., The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea, *Corros. Sci.* 51 (2009) 728–732.
- [4] Feng. Y., S. Chen, W. Guo, Y. Zhang, G. Liu, Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions, *J. Electroanal. Chem.* 602 (2007) 115–122.
- [5] Ahamad. I., M.A. Quraishi, Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2006–2013.
- [6] Hegazy. M.A., A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
- [7] Ansari. K.R., M.A. Quraishi, A. Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 79 (2014) 5–15.
- [8] Yadav. M., Behera. D., Kumar. S., Yadav. P., Experimental and Quantum Chemical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Thiazolidinedione Derivatives for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 303–315.
- [9] Küstü. C., Emregül. K.C., Atakol. O., Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2800–2814.

- [12] Mishra. M., Tiwari. K., Singh. A.K., Singh. V.P., Versatile coordination behaviour of a multi-dentate Schiff base with manganese(II), copper(II) and zinc(II) ions and their corrosion inhibition study, *Inorganica Chim. Acta.* 425 (2015) 36–45.
- [10] K.C. Emregül, E. Düzgün, O. Atakol, The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3243–3260.
- [11] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1M: Experimental and theoretical investigation, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582–589.
- [12] Şafak, S., Duran, B., Yurt, A., & Türkoğlu, G., Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.* 54 (2012) 251–259.
- [15] Solmaz, R. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321–3330.
- [13] Ramya, K., Mohan, R., Anupama, K. K., & Joseph, A., Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* VO - 149-150. (2015) 632.
- [14] Hosseini, M. G., Ehteshamzadeh, M., & Shahrabi, T., Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H₂SO₄ solution, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3680–3685.
- [15] Zhou, Y., Zhang, S., Guo, L., Xu, S., Lu, H., & Gao, F., Studies on the Effect of a Newly Synthesized Schiff Base Compound on the Corrosion of Copper in 3% NaCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2072–2087.
- [16] El Mehdi, B., Mernari, B., Traisnel, M., Bentiss, F., & Lagrenee, M., Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 489–496.
- [17] Kissi, M., Boukalah, M., Hammouti, B., & Benkaddour, M., Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4190–4197.

- [18] Khaled, K. F., Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 290–300.
- [19] Xia, S., Qiu, M., Yu, L., Liu, F., & Zhao, H., “Molecular dynamics and density function theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2012–2029.
- [20] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., & Gandomi, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172–2181.
- [21] El-Lateef, H. M. A., Abu-Dief, A. M., Abdel-Rahman, L. H., Sañudo, E. C., & Aliaga-Alcalde, N., Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds, *J. Electroanal. Chem.* 743 (2015) 120–133.

Chapitre I :
Généralité sur la
corrosion

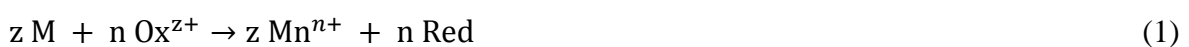
I. Introduction

Dans notre vie privée, le sens très commun de la corrosion pour la grande majorité des gens est la rouille. Le mot «rouille» est plus spécifiquement réservé au fer, alors que la corrosion est communément définie comme la détérioration d'une substance (généralement un métal) ou ses propriétés en raison d'une réaction avec son environnement. Les termes corrosion et rouille sont presque synonymes puisque le fer et ses alliages sont le matériau le plus couramment utilisé par l'homme, et la corrosion du fer a dû être l'un des premiers problèmes graves de corrosion dont les humains sont affectés. La corrosion est un phénomène naturel, et comme tous processus naturels, la corrosion des matériaux est spontanée et conduit les matériaux à son état d'énergie les plus bas possibles. La plupart des métaux et alliages ont une tendance naturelle à combiner avec de l'eau et de l'oxygène présent dans son environnement et revenir à son état plus stable. Le fer et l'acier interagissent assez souvent avec leur environnement et retournent à leur état stable d'oxydes. Semblable à toutes les catastrophes naturelles telles que les tremblements de terre ou les graves changements climatiques, la corrosion entraîne des dommages dangereux et coûteux pour tous, que ce soit des automobiles, des appareils ménagers, des systèmes d'eau potable, du gaz et du pétrole pipelines, ponts et bâtiments.

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet, le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects (chimique, électrochimique ou bactérienne) et des morphologies (uniforme, localisée, etc.) très variés.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interraciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...). Cette réaction s'écrit :



Où :

M : désigne le métal

M^{n+} : l'ion correspondant ;

Red : désigne l'espèce réduite

Ox^{z+} : l'oxydant associé.

Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique. La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^{+} en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques). Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique : le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre) et le transport de matière des espèces redox au sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration (figure 1.1).

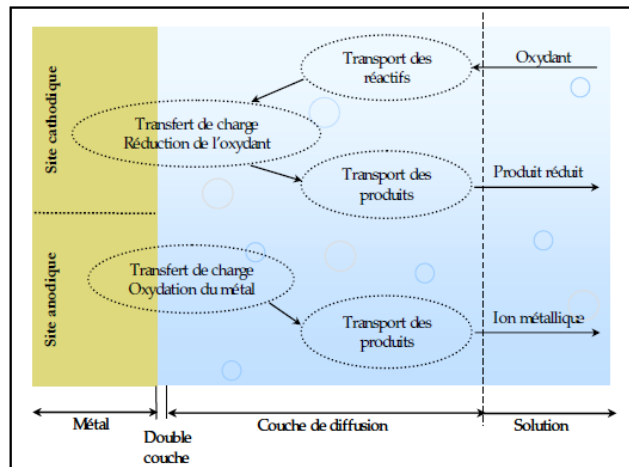


Figure I.1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I.1.Types de corrosion

I.1.1. Corrosion galvanique

L'une des caractéristiques fondamentales de l'eau de mer est la grande augmentation des effets galvaniques qu'elle offre par rapport à l'eau douce. Le terme "corrosion galvanique" décrit à la fois la corrosion croissante d'un métal et la corrosion décroissante d'un second métal (protection cathodique) quand ils sont en contact métallique (électrique) dans un électrolyte (eau de mer).

Cependant, la corrosion galvanique ne peut se produire seule, c'est-à-dire sans qu'il y ait une action protectrice du second métal qui doit être plus noble. Les règles à observer sont les suivantes :

- chaque fois qu'il est possible, n'utiliser qu'un seul métal pour construire un équipement.
- s'il n'est pas possible d'utiliser un seul alliage, les alliages utilisés doivent être nobles et protégés. Pour cela, il est important de s'assurer que les éléments essentiels sont plus cathodiques dans l'échelle des potentiels galvaniques figure 1.2 que les autres éléments constitutifs de la construction.



Fig. I. 2. Corrosion Galvanisée.

I.1.2. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée correspond à une diminution uniforme d'épaisseur. Le taux de corrosion permet de savoir si l'alliage peut être utilisée ou non. Le taux de corrosion d'un alliage est :

- excellent jusqu'à 0,05 mm/an
- bon jusqu'à 0,5 mm/an
- satisfaisant jusqu'à 1,25 mm/an
- mauvais au-delà de 1,25 mm/an [1].

Un taux de corrosion de 1 g.m⁻².h⁻¹ correspond à une diminution d'épaisseur de 1 mm par an environ pour un métal ou alliage de densité 8,75 (densité moyenne des aciers inoxydables étudiés ici : 8,00).

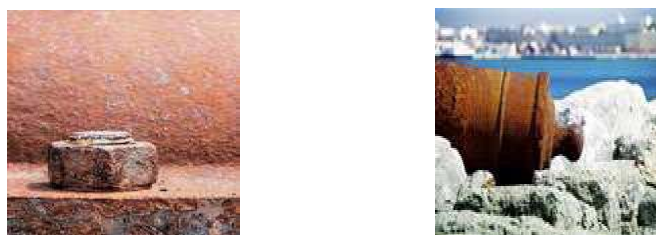


Fig. I. 3. Corrosion Généralisée

Dans la mer, les aciers inoxydables sont totalement insensibles à la corrosion générale, ce qui le différencie des autres aciers ordinaires. En revanche, ils peuvent être éventuellement sensibles à deux types de corrosion localisée (par piqûres et par crevasses).

I.1.3. Corrosion par piqûres

C'est un phénomène pratiquement immédiat qui se déclenche en principe peu après l'immersion du métal dans l'eau de mer. Ce type de corrosion se développe initialement sur un germe de piqûre. La dissolution de ce germe entraîne l'apparition d'une acidité locale, suffisante pour dépassiver l'acier. Cette dépassivation entraîne localement une acidification par hydrolyse de sels de chrome par exemple, entraînant l'auto-entretien du phénomène. Le couplage entre une zone anodique microscopique (le germe) et une zone cathodique de très grande dimension (la surface passive) entraîne une dégradation très rapide localisée.



Fig. I. 4. Corrosion par piqûres [1]

I.1.4. Corrosion par crevasses

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est contrairement à la corrosion par piqûres est un phénomène différé qui nécessite un temps d'incubation relativement long. Elle apparaît dans les interstices tels que les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts, sous les salissures marines.



Fig. I. 5. Corrosion Caverneuse [2]

I.1.5. Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est due à la précipitation de carbures dans les joints de grain au cours de chauffage entre 700 et 900 °C, causé par exemple par le soudage. La

sensibilité à ce type de corrosion est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est forte, que la teneur en chrome est plus faible. Cette sensibilité dépend aussi de la structure de l'acier, la structure ferritique étant plus sensible que la structure austénitique.

Les teneurs en carbones suivantes permettent de s'affranchir de ce type de corrosion :

- aciers austénitiques : $C < 0,03 \%$.

- aciers ferritiques : $C < 0,02 \%$ [3].



Fig. I. 6. Corrosion Intergranulaire.

I.2. Corrosion de l'acier

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



Quand la réaction de fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

I.3. Facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.3.1 Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous

est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants :

Échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [4].

I.3.2 Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [5].

I.3.3 Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [6].

I.3.4 Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.

-caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [7].

I.4. Nature électrochimique de la corrosion

I.4.1 : Corrosion électrochimique

En pratique, c'est la corrosion de type électrochimique qui est la plus fréquente, et la forme localisée la plus dangereuse ; elle s'explique par une réaction d'oxydation couplée avec une réaction de réduction. La réaction d'oxydation traduit l'attaque du métal M avec libération d'électrons suivant la réaction :



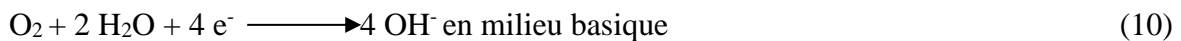
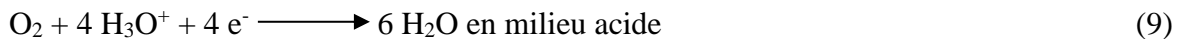
Les ions M^{+n} ainsi libérés, peuvent ensuite réagir en partie avec d'autres espèces chimiques présentes en solution, ce qui engendre la formation de couches de produits de corrosion à la surface de métal. En revanche, les électrons libérés lors de l'oxydation seront consommés par la réaction cathodique :



Appelée souvent réaction moteur.

Parmi les réactions motrices, souvent rencontrées en pratique, on peut citer la réduction de l'hydrogène : $2 H^{+} + 2 e^{-} \longrightarrow H_2$ (8)

Ou encore la réduction de l'oxygène dissous :



La condition nécessaire pour provoquer la corrosion d'un métal M est d'avoir un couple Réd/Ox accepteur d'électrons, ayant une tension thermodynamique supérieure à celle du métal ; c'est-à-dire $E_{OX/Red} > E_{M/M^{+n}}$.

Ce type de corrosion se manifeste lorsqu'il existe une hétérogénéité dans la composition du métal ou du milieu corrosif. Ils y ont alors formation d'une pile et passage d'un courant d'une zone anodique à une zone cathodique. Le métal prend alors un potentiel d'équilibre déterminé par la loi de Nernst : $E = E^0 + (RT/nF) \ln a_M$

Où : E^0 est le potentiel normal du couple M^{+n}/M , a_M est l'activité des ions M^{+n} dans la solution. En tenant compte des équilibres électrochimiques et des équilibres chimiques qui gouvernent la formation des produits de corrosion, Pourbaix [8] a établi des diagrammes qui

traduisent les possibilités de corrosion des différents métaux en fonction du pH du milieu (figure I-1). Ces diagrammes potentiel-pH permettent de déterminer des zones de pH et de potentiel où le métal peut se corroder, se trouver dans un état d'immunité ou se passiver en se recouvrant d'un produit insoluble qui réduit sa corrosion. Ils sont établis pour un couple métal/milieu électrolytique et les différents domaines de stabilité des espèces métalliques dépendent donc de la composition de milieu.

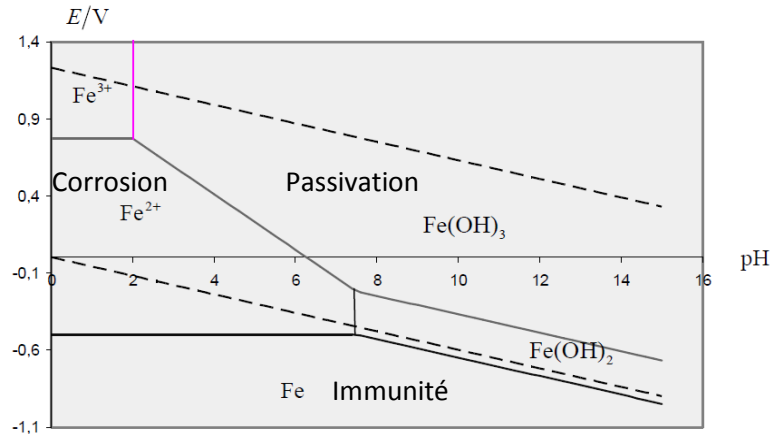


Fig. I.7. Diagramme de Pourbaix pour le fer dans l'eau à 25 °C

Dans le cas des métaux ferreux, on distingue en générale cinq domaines de potentiel sur la courbe de polarisation de la figure (I-8) [9-11] :

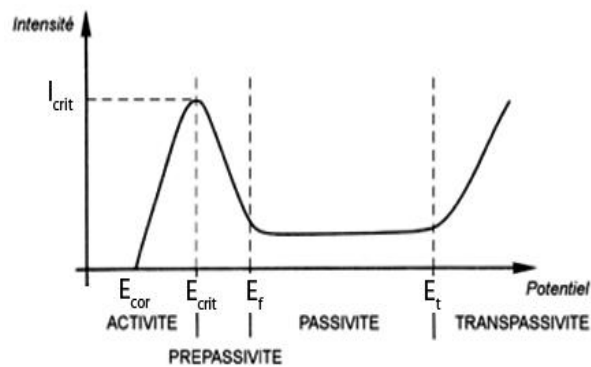


Fig. I. 8. Courbe de polarisation anodique d'un métal ferreux.

- Un domaine d'immunité du métal, pour $E < E_{cor}$.
- Un domaine d'activité pour $E_{cor} < E < E_{crit}$, potentiel critique qui correspond au courant anodique maximum i_{crit} . Dans ce domaine de potentiel, on observe l'oxydation du métal.
- Un domaine de prépassivité pour $E_{crit} < E < E_f$, qui correspond à la chute du courant anodique.

Le potentiel du Flade E_f dépend du pH de la solution et pour plusieurs métaux il suit une loi du type $E_f = E_f^0 - 0,059 \text{ pH}$; où E_f^0 est le potentiel de Flade à $\text{pH} = 0$.

-Un domaine de passivation pour $E_f < E < E_t$ (potentiel de transpassivité) où un courant très faible traverse l'électrode, le métal est alors recouvert d'un film d'oxyde très fin.

-Un domaine de transpassivité pour $E > E_t$ où le métal est à nouveau attaqué après rupture du film passif et aussi à partir d'un certain potentiel (E_{O_2}), le dégagement d'oxygène dû à l'électrolyse de l'eau est observé.

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels.

La phase métallique solide comprend des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres de se déplacer dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres (eau et composés divers non dissociés), des ions positifs et des ions négatifs.

-Réaction anodique, toute réaction qui entraîne la libération d'électrons ; en terme chimique, il s'agit d'une oxydation.

-Réaction cathodique, toute réaction qui entraîne la capture d'électrons ; en terme chimique, c'est une réduction.

Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [12].

I.5. Cinétique électrochimique

La corrosion en milieu aqueux correspond à un processus de dégradation du matériau qui s'effectue avec une certaine vitesse. La cinétique électrochimique étudie la vitesse avec laquelle se produit cette dégradation.

I.5.1- Surtension ou polarisation

Nous savons que lorsqu'un courant circule dans une cellule (galvanique ou électrolytique), le système est nécessairement hors d'équilibre. La tension de fonctionnement E sera différente de la tension au repos $E_r = -A/nF$.

L'affinité électrochimique A est donc directement liée à la différence entre le potentiel en fonctionnement (un courant circule) et le potentiel de repos. Cette différence $E - E_r$ est appelée surtension. On la note η . Elle a lieu lorsqu'on polarise l'électrode. Cette polarisation peut être de deux types :

- Polarisation d'activation η_A ou de transfert de charge qui est liée à la cinétique de transfert des électrons à travers la double couche électrique. C'est d'elle dont résulte pour les ions (ou les atomes du métal) de franchir une certaine barrière d'énergie caractérisée par une énergie d'activation.

- Polarisation de diffusion η_D qui est liée à la cinétique de transport des particules en solution. Par ailleurs, lorsqu'un courant circule dans la cellule, une partie de la surtension est directement reliée au fait que cette cellule est résistante. Elle possède toujours une résistance, dite interne, R_{int} non nulle. Une différence de potentiel E_Ω égale à $R_{int} \times i$ apparaît donc nécessairement.

La chute de potentiel ou surtension η globale est donc la somme de ces trois polarisations qui peuvent intervenir chacune avec un certain poids :

$$\eta = |\eta_A| + |\eta_D| + R_{int} \times i \quad (11)$$

I.5.2. Cinétique d'un processus électrochimique simple

La vitesse des réactions électrochimiques est directement reliée au courant i . Nous savons aussi qu'une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel donné. Il doit donc exister une relation entre la vitesse et le potentiel, ou entre le courant et le potentiel. C'est sur l'étude des courbes intensité/potentiel qu'une très grande partie de l'électrochimie repose. Ces courbes donnent des informations sur les potentiels de réaction (autrement dit les paramètres thermodynamiques à l'équilibre) et sur les cinétiques (paramètres thermodynamiques irréversibles). C'est un moyen très puissant pour appréhender les mécanismes réactionnels.

Le potentiel d'équilibre de la réaction décrite plus haut est donné par la relation de Nernst [13] :

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]} \quad (12)$$

Dans laquelle :

- E_0 : le potentiel standard du métal considéré

- R: la constante des gaz parfaits.

-T: la température.

-F =96500C : charge d'une mole.

- n: nombre des électrons échangés

- a_{ox} : activité de l'espèce oxydant

- a_{red} : activité de l'espèce réactant Pour un métal qui s'oxyde selon la réaction

$M \rightarrow ne^- + M^{n+}$, cette loi de Nernst s'écrit simplement :

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log } M^{n+} \quad (13)$$

Dans laquelle E_0 représente le potentiel d'équilibre du métal par rapport à la solution dans laquelle il est immergé.

Notons qu'en général, pour des solutions suffisamment diluées, on confond l'activité des espèces avec la concentration classique.

I.5.3. Relation courant-tension

Dans le cas d'une polarisation de transfert de charge, à partir de l'expression de la constante de vitesse, on démontre que l'expression du courant, lorsqu'un potentiel E est appliqué, est la suivante [14] :

$$I = I_0 \left[\exp \left[-\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right] \quad (14)$$

Dans laquelle α est le coefficient de transfert de charge dans le processus d'activation. C'est la relation de Butler-Volmer.

On vérifie que lorsque η ($\eta = E - E_{cor}$) tend vers 0, i tend vers zéro aussi. Pour les valeurs de $\eta > 0$, c'est le terme anodique qui est prépondérant ($i < 0$), et inversement pour $\eta < 0$, le terme cathodique ($i > 0$). La figure I.1 représente la variation du courant en fonction du potentiel $I(E)$ pour un système métal/solution donné, dans le cas le plus général où peut exister un domaine passif.

Deux cas importants peuvent être déduits de cette relation :

I.5.3.1. Le processus réactionnel est cathodique : $\eta < -100\text{mV}$:

$$i_c = i = i_0 \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] \quad (15)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln } i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln } i_c \quad (16)$$

$$\text{Posons : } a_c = 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \text{Log } i_0 \text{ et } b_c = -\frac{2,3}{\alpha nF} \Rightarrow \eta_c = a_c + b_c \text{Log } i_c \quad (17)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique.

On peut aussi l'écrire autrement :

I.5.3.2. Le processus réactionnel est anodique : $\eta > 100\text{mV}$:

$$i_c = i = i_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \quad (18)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln } i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln } i_a \quad (19)$$

$$\text{Posons : } i_a = 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Log } i_0 = -\frac{0,059}{(1-\alpha)n} \text{Log } i_0$$

$$\text{et } b_a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} = -\frac{0,059}{(1-\alpha)n} \quad (20)$$

$$\eta_a = a_a + b_a \text{Log } i_a \quad (21)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique, que l'on peut écrire également :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (22)$$

$$\text{Avec } \beta_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0,059}{(1-\alpha)n} \quad (23)$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes :

$$i_0 = i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303 R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (24)$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade. R_p est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

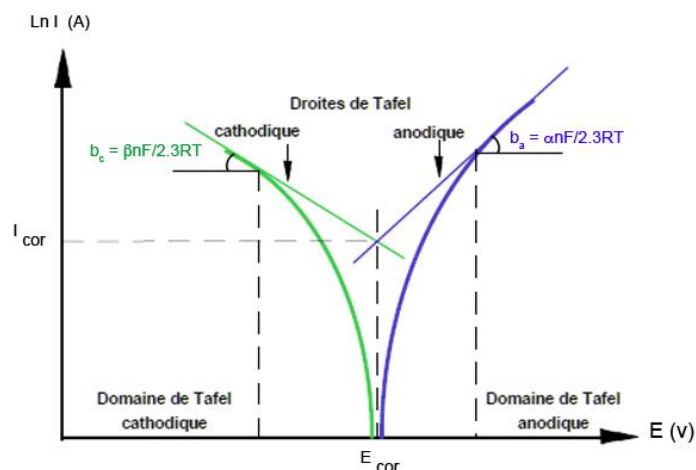


Figure I.9. Représentation graphique de droite de Tafel

II.6. Méthodes électrochimiques pour la mesure de la vitesse de corrosion.

La plupart des phénomènes de corrosion sont de nature électrochimique et se composent des réactions de la corrosion à la surface du métal. Par conséquent, les méthodes d'essais électrochimiques peuvent être utilisées pour caractériser le mécanisme de corrosion et prédire les taux de corrosion. Ainsi, sont utilisés en routine pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs vis-à-vis la corrosion du métal [15]. Les avantages de méthodes électrochimiques sont la mesure de courte durée et les informations mécanistique qu'ils fournissent qui non seulement aide à la conception des stratégies de protection de corrosion, mais aussi dans la conception de nouveaux inhibiteurs.

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

II .6.1. Méthode stationnaire : courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de

référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir :

La vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique :

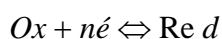
- ✓ Cinétique d'activation pure,
- ✓ Cinétique mixte (activation + diffusion),
- ✓ Cinétique de diffusion pure

La description détaillée du mode de détermination d' I_{corr} et E_{corr} a été présentée par A.Caprani et al [16]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

II .6.1.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic (transfert de charge)

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [17,18] pour des systèmes rapides et par Delahay [19] pour des systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [20] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [21] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide :



$$i_p = 0.269 An^{3/2} D_R^{1/2} C_R V^{1/2} \text{ (mA)} \quad (25)$$

$$E_p = E_{P_{1/2}} + \frac{0.029}{n} \text{ (mV)} \quad (26)$$

$$E_p - E_C = \frac{0.059}{n} \text{ (V)} \quad (27)$$

$$\frac{i_{Pa}}{i_{Pc}} = 1 \quad (28)$$

Dans le cas d'un transfert de charge semi rapide :

$$i_p = 0.269 An^{3/2} D_R^{1/2} C_R K_S V^{1/2} (mA) \quad (29)$$

K_S : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert.

D : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/ cm^3

v : Vitesse de balayage V/s .

A : Surface d'électrode en cm^2 .

n : Nombre total d'électrons transfères.

II.6.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [22-26] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants :

- ✓ La photo-électrochimie,
- ✓ L'interface semi-conducteur / électrolyte,
- ✓ L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- ✓ La bio-électrochimie,
- ✓ La corrosion et son inhibition.

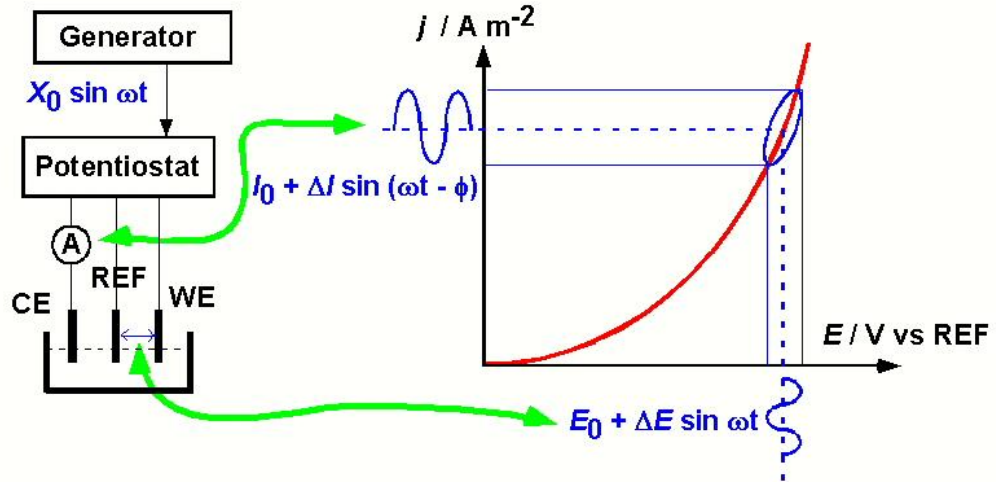


Figure I.10. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Cette méthode d'évaluation de la vitesse de corrosion est basée sur la mesure de l'impédance du courant alternatif sur une plage de fréquences appliquées. Cette méthode sert à fournir des informations supplémentaires sur le processus de corrosion et les performances des cellules électrochimiques. La méthode implique l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et puis la mesure de la réponse permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Le courant externe mesuré, I_{ex} , peut être déphasé par rapport au potentiel appliqué, due à des processus physiques se comportant comme des éléments capacitifs ou inductifs (plutôt que des éléments résistifs) dans un circuit électrique considérée comme «équivalente» à la cellule électrochimique. Par conséquent, l'impédance du système peut également être déphasée par rapport au potentiel appliqué. Dans l'analyse EIS, l'impédance du système, Z , et l'angle de phase entre l'impédance et le potentiel appliqué, δ , sont déterminés en fonction de la fréquence appliquée. Ces quantités sont alors interprétées en relation avec les processus électrochimiques, chimiques et physiques associés à la cellule. Pour obtenir un maximum d'informations, l'impédance et l'angle de phase doivent être déterminés sur une large plage de fréquences.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation (30) :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (30)$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

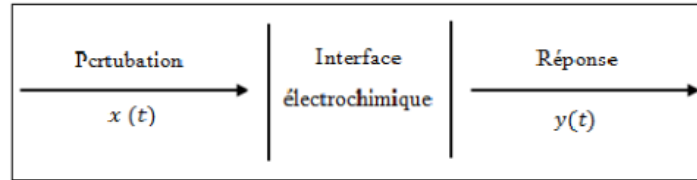


Figure I.11 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (31)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance Z ω autour du point de fonctionnement I , E se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \left(\frac{|\Delta E| \exp(J\omega t)}{|\Delta I| \sin(J\omega t + \varphi)} \right) = |Z| \exp(J\varphi) \quad (32)$$

L'impédance Z ω est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + JZ_{\text{Im}}(\omega) \text{ avec } J = \sqrt{-1}. \quad (33)$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (34)$$

$$\text{Et la phase : } \varphi = \text{Tan}^{-1}(Z_{\text{im}} / Z_{\text{re}}) \quad (35)$$

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.6.2.1. Représentation classique des données

Généralement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure I.13). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{\text{Re}}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi

les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte de (R_c), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence phénomènes caractéristiques, tout en étant moins parlant pour identifier certains.

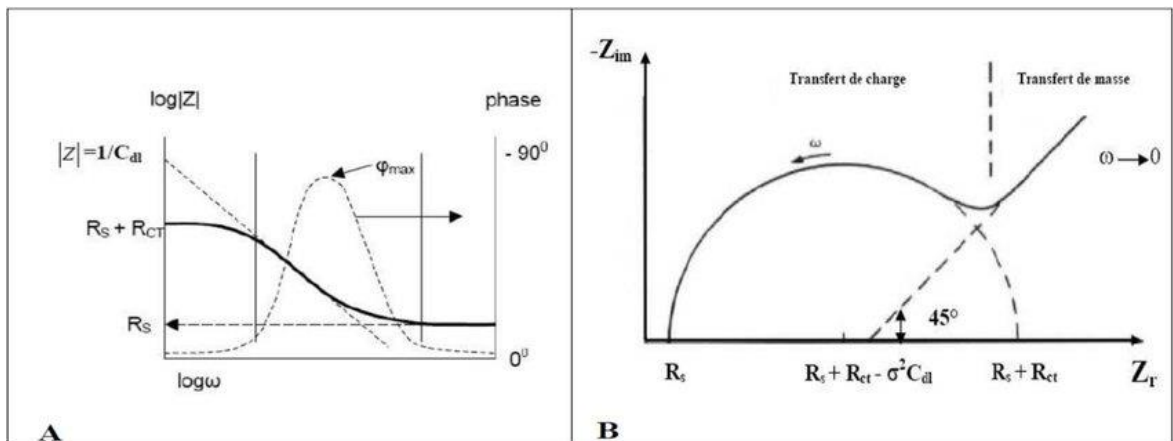


Figure I.12. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

II.6.2. 2. Circuits électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par l'association de composants électriques, branchés en série ou en parallèle. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification aux propriétés physiques du système
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [27-29]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure I.14, appelé circuit de Randles généralisé.

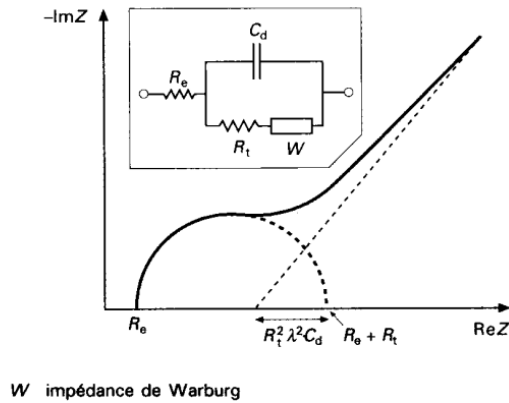


Figure I.13. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_{ct}), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_{ct} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure. I.14.

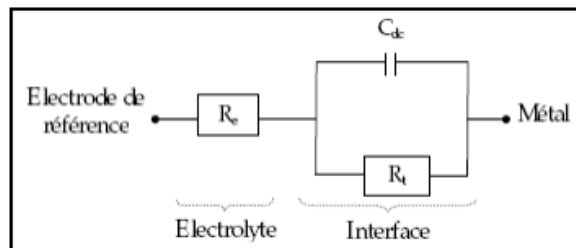


Figure I.14. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

La flèche indique le sens des fréquences croissantes. Pour les valeurs $0 \rightarrow \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_{ct} et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_{ct}}, \text{ avec } \omega_0 = 2\pi f_0 \quad (36)$$

f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{img}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit. Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

I.7. Références Bibliographiques

- [1] Stansbury, E. E., and R. A. Buchanan. "Electrochemical corrosion rate measurements." *Anonymous Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Ohio* (2000) 253-255.
- [2] Combrade, P. "Corrosion cavernuse des alliages passivalbles." *F. DABOSI, G. BÉRANGER, B. BAROUX, "Corrosion localisée", Editions de Physique, Les Ullis* (1994).
- [2] Fiaud. C., Lemaitre. C., N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [3] Rozenfeld, Iosif L'vovich. "Atmospheric corrosion of metals." (1972): 229-229.
- [4] Fiaud. C., Lemaitre. C., N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [5] Escalante, Edward, and Satoshi Ito. "Measuring the rate of corrosion of steel in concrete." *Corrosion rates of steel in concrete. ASTM International, 1990.*
- [6] Chatterjee, U. K., Sanjay K. Bose, and Salil K. Roy. *Environmental Degradation of Metals: Corrosion Technology Series/14*. CRC Press, 2001.
- [7] Bénard, Jacques, André Michel, and Jean Philibert. *Métallurgie générale*. Masson, 1984.
- [8] Pourbaix. M., « Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C », Gauthiers-Villars Ed, 1963.
- [9] Scully. C., 'the fundamentals of corrosion', Pergamon Pares, Londres (1993).
- [10] Bockris. J. O'M., Khan. S. U., 'Surface Electrochimistry', Plenum, Londres, (1993).
- [11] Crolet, J. L., Interfaces et surfaces en métallurgie, Trans. Tech. Publ., 455 (1975).
- [12] Adda, Y., Eléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications, Tome 6 (1991).
- [13] Wesley R. Browne. Electrochemistry, Oxford Chemistry Primers, (2018) 59-61.
- [14] Landolt, Dieter. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Vol. 12. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [15] Baboian, Robert. *Corrosion tests and standards : application and interpretation*. ASTM international, 2005.

- [16] Caprani, A., Epelboin, I., Morel, P., & Takenouti, H. "Applications des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion." *Proc. 4th European Symposium of Corrosion Inhibitors*. Vol. 3. 1975.
- [17] Horwood, E., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley, New York, 1985, p. 186.
- [18] Bond, A.M. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1980, p. 186.
- [19] Delahay, Paul. "Recent advances in oscillographic polarography." *Analytica Chimica Acta* 5 (1951): 129-136.
- [20] Matsuda, Hiroaki, and Yuzo Ayabe. "Theoretical analysis of polarographic waves. I. Reduction of simple metal ions." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 28.6 (1955): 422-428.
- [21] Nicholson, R. S., and Irving Shain. "Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography." *Analytical Chemistry* 37.2 (1965): 190-195.
- [22] Gomes, W. P., and D. Vanmaekelbergh. "Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes : review and recent developments." *Electrochimica acta* 41.7-8 (1996): 967-973.
- [22] Tan, M. X., Laibinis, P. E., Nguyen, S. T. Kesselman, J. M., Stanton, C. E., & Lewis, N. S. "Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry." *Progress in inorganic chemistry* (1994): 21-144.
- [23] Hosseini, M., Mertens, S. F., Ghorbani, M., & Arshadi, M. R. "Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media." *Materials Chemistry and Physics* 78.3 (2003)800-808.
- [24] Carminati, M., Ferrari, G., Guagliardo, F., Farina, M., & Sampietro, M. "Low-noise single-chip potentiostat for nano-bio-electrochemistry over a 1MHz bandwidth." *Electronics, Circuits, and Systems, 2009. ICECS 2009. 16th IEEE International Conference on*. IEEE, 2009.
- [25] Li, S. L., Ma, H. Y., Lei, S. B., Yu, R., Chen, S. H., & Liu, D. X. "Inhibition of copper corrosion with Schiff base derived from 3-methoxysalicylaldehyde and O-phenyldiamine in chloride media." *Corrosion* 54.12 (1998) 947-954.

- [27] Lagrenee, M., Mernari, B., Bouanis, M., Traisnel, M., & Bentiss, F. "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media." *Corrosion Science* 44.3 (2002) 573-588.
- [28] Diard, J. P., Le Gorrec, B., & Montella, C. *Cinétique électrochimique*, Paris (1996).
- [29] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. New York : wiley, 1980.
- [30] Diard, J. P., Le Gorrec, B., & Montella, C. *Cinétique électrochimique*, Paris (1996).

Chapitre II
Inhibiteurs de corrosion de
type bases de Schiff

II.1 Les inhibiteurs de corrosion

II.1.1. Définition

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

Selon la norme ISO 8044 [1], un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [2].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. 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" [3].

II.2.2. Conditions et domaines d'utilisation

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité.

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [4].

Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [5] ;
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

II.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [6-8] : la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application.

II.3.1 Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

II.3.1.1. Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule [9-10]. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivant (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

II.3.1.2 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 celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [11]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

II.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par

lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique.

Dans ce contexte, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention dans la structure interfaciale).

II.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure II.1) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux [12].

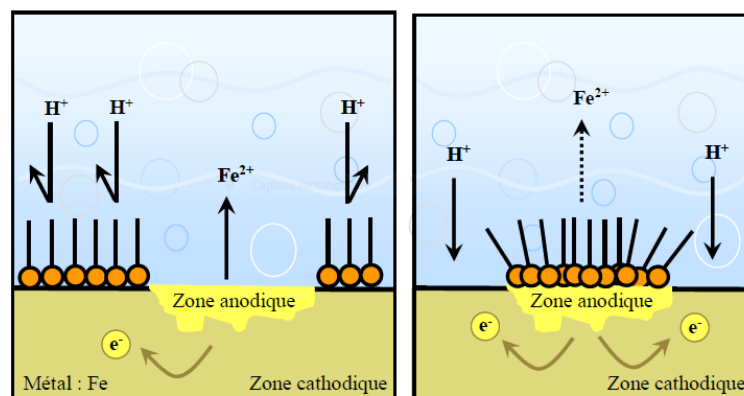


Figure II.1. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles :

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

La figure II.2 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure II.3.a). Si l'inhibiteur est anodique (figure II.3.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [13].

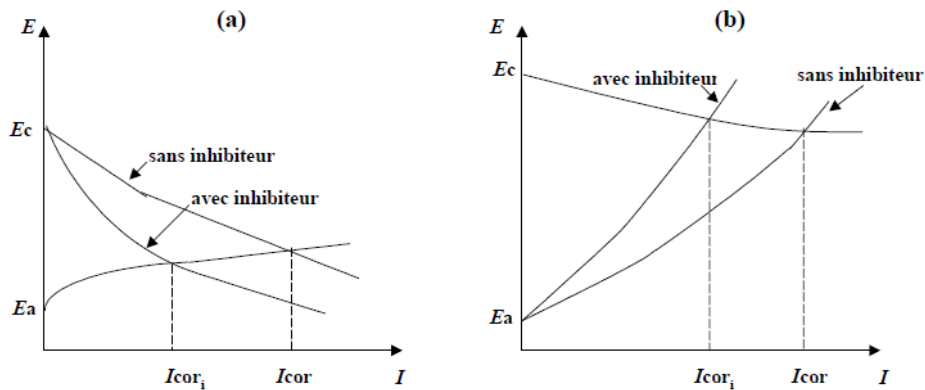


Fig II.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

II.3.2.2. Mécanisme d'action interfacial

Ce troisième mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique [14] : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat [15-16]. Ces derniers ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais

sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; conduisant à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (cas des amines filmantes pour la protection de l'acier [17]) en milieu aqueux de pH neutre.

II.4. Adsorption des inhibiteurs

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [14].

II.4.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [15].

II. 4. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [16]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [17].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



II.4.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes : Langmuir, Frumkin et Temkin.

II.4.3.1 Isotherme de Langmuir

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

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

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

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

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

II.4.3.2. Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (2)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

II.4.3.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\text{Ln} \left[\frac{\theta}{C(\theta - 1)} \right] = \text{Ln}K + 2a\theta \quad (3)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \approx 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

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. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [18,19]. 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 la vitesse.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

II.4.4. Liaison électrostatique

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

II.4.4.1. Charge de la surface

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{ZC}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{ZC} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs [20].

La connaissance de E_{ZC} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr}-E_{ZC}$, ou E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

II.4.4.2. Charge de l'inhibiteur :

L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment polaire), une molécule non polaire ne pouvant pas s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption des ions (en générale des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en générale des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires [21].

II.4.5. Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [22]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcé la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

II.4.6. Influence de la charge de surface

Au contraire de ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle :

- ✓ La mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel ;
- ✓ Lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant, de forte constante diélectrique, attirées par le champ électrique.

II.4.7. Influence de la structure de la molécule

La relation entre la nature des substituant sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux, dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Quelques relations entre propriétés physiques des molécules et pouvoir inhibiteur ont tout de même pu être établies :

- ✓ Les constantes de Hammett et de Taft, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique [23,24] ;

- ✓ Un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition ;
- ✓

II.4.8. Liaison π

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation). (Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3^+ (R : noyau aromatique)).

II.4.9. Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [25,26].

II.4.10. Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

II.5. Rappel bibliographique sur les bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion

II.5.1 Inhibiteurs bases de Schiff

Les bases de Schiff sont les produits de condensation d'amines primaires et de composés carbonylés. Elles ont été découvertes par un chimiste allemand, lauréat du prix Nobel, Hugo Schiff en 1864. Structuellement, la base de Schiff (également appelée imine ou azométhine) est un analogue d'une cétone ou d'un aldéhyde dans lequel le groupe carbonyle a été remplacé par un groupe imine ou azométhine. Composés organiques contenant l'azométhine ($-\text{HC}=\text{N}-$) groupe dans leur structure s'appelle imines [27]. Un composé de base de Schiff avec un fonctionnel groupe qui contient une double liaison carbone-azote avec l'atome d'azote connecté en un groupe aryle ou alkyle [28-29].

Les bases de Schiff sont des composés contiennent dans sa structure une fonction azométhine ou imine de formule générale $RR'C=NR''$. Ces composés sont le résultat d'une réaction de condensation entre une amine primaire et un aldéhyde ou cétone Fig II.3.

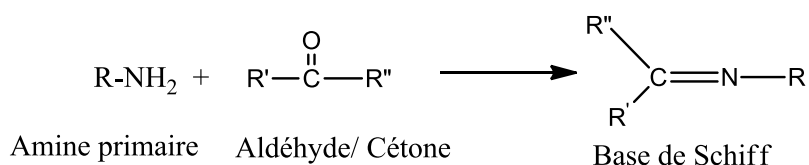


Figure II.3 Réaction de formation d'une base de Schiff.

Où R peut être un groupe alkyle ou un groupe aryle. Bases de Schiff contenant de l'aryle les substituants sont sensiblement plus stables et plus facilement synthétisés, tandis que ceux qui contiennent des substituants alkyles sont relativement instables.

La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes ou de cétones est une réaction réversible et généralement a lieu sous un catalyseur acide ou basique, ou par chauffage.

La formation de l'imine est généralement menée à son terme par la séparation des produits ou élimination de l'eau, ou les deux. De nombreuses bases de Schiff peuvent être hydrolysées en leurs aldéhydes ou cétones et amines par un acide ou une base aqueuse.

Le mécanisme de formation de la base de Schiff est une autre variante du thème d'addition nucléophile au groupe carbonyle. Dans ce cas, le nucléophile est l'amine. Dans la première partie du mécanisme, l'amine réagit avec l'aldéhyde ou la cétone pour donner naissance à un composé d'addition instable appelé carbinolamine. Le carbinolamine perd de l'eau par des voies catalysées par un acide ou une base. Comme le carbinolamine est un alcool, elle subit une déshydratation catalysée par un acide.

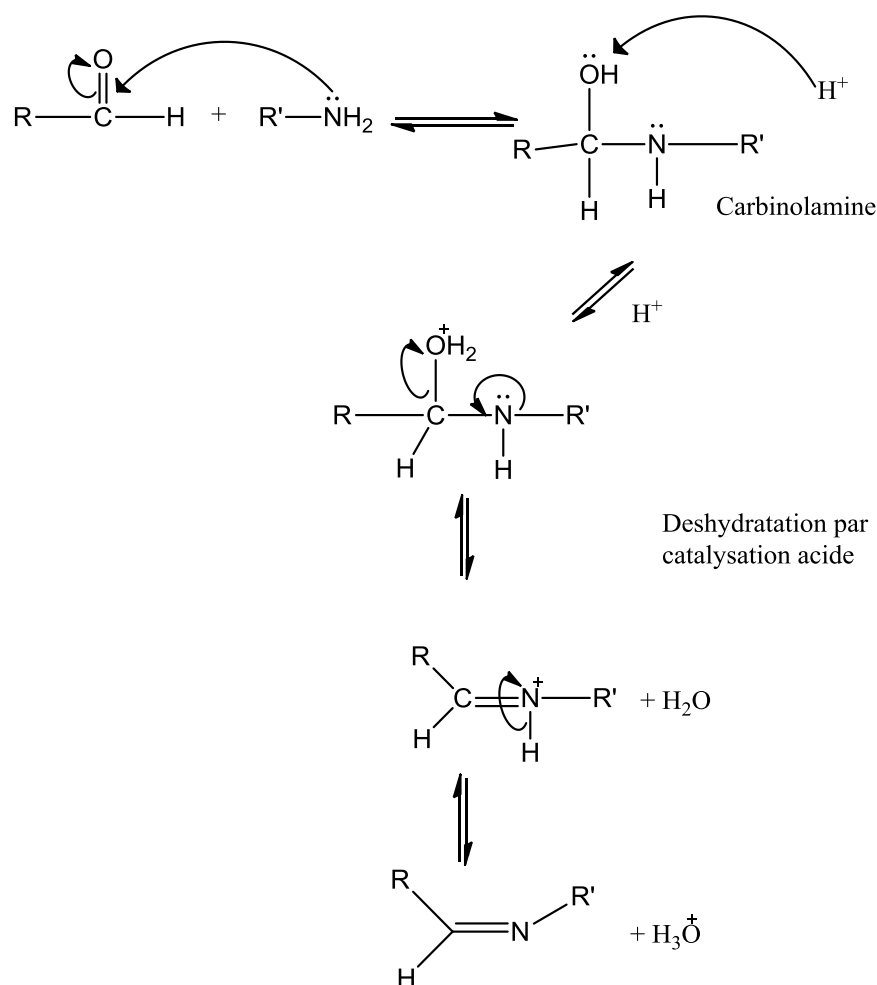


Figure II.4 Mécanisme réactionnel de la formation d'une base de Schiff.

La déshydratation de la carbinolamine est généralement l'étape cinétiquement déterminante de la formation de bases de Schiff, et c'est pourquoi la réaction est catalysée par des acides. Pourtant la concentration de l'acide ne peut pas être trop élevée car les amines sont des composés basiques. Si l'amine est protonée et devient non-nucléophile, l'équilibre est déplacé vers la gauche et la formation de carbinolamine ne peut pas se produire. Par conséquent, de nombreuses synthèses de bases de Schiff sont mieux effectuées à pH légèrement acide.

La déshydratation des carbinolamines est également catalysée par une base. Cette réaction est quelque peu analogue à l'élimination E₂ des halogénures d'alkyle, sauf qu'il ne s'agit pas d'une réaction concertée. Il procède en deux étapes par un intermédiaire anionique. La formation de bases de Schiff est réellement la séquence de deux réactions, i.e. l'addition suivie par une élimination.

. Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété ce qui leur offre une multitude d'application notamment dans le domaine de catalyse [30,31], et dans la biologie comme agent antibactériens [32-33], antifongiques [34] et anticancéreux [35] et .

Notons à cet effet que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés dans la lutte contre la corrosion.

Les bases de Schiff de différents composés organiques se sont avérées des inhibiteurs efficaces pour l'empêchement de la corrosion de l'acier doux [36]. Elles possèdent principalement, dans ses structures, le groupe azométhine (-C=N) dans lequel l'atome N se lie à la surface de l'acier. De plus, ils subissent une protonation dans une solution acide et la molécule protonée est adsorbée sur le site anodique de l'acier via les ions Cl^- pré adsorbés [37]. Ces bases de Schiff protonées sont directement adsorbées sur le site cathodique de l'acier, en concurrence avec les ions H^+ .

L'étude de l'effet inhibiteur de la 3-(4-((Z)-indoline-3-ylidèneamino)phénylimino)indoline. La base de 2-un Schiff (PDBI) sur acier doux est étudiée, et l'adsorption de PDBI obéit à un modèle d'adsorption de Langmuir [38]. L'adsorption du PDBI se fait par les interactions donneur-accepteur entre les paires d'électrons libres d'hétéroatomes et des électrons π de liaisons multiples, ainsi que le groupe phényle et les orbitales d-vacantes du fer.

La représentation squelettique de l'adsorption de la molécule PDBI sur la surface l'acier doux est présentée dans la Fig II.5. L'adsorption de composés hétérocycliques se produit lorsque les cycles aromatiques sont normaux vers la surface du métal, cependant, parallèles, dans très quelques cas.

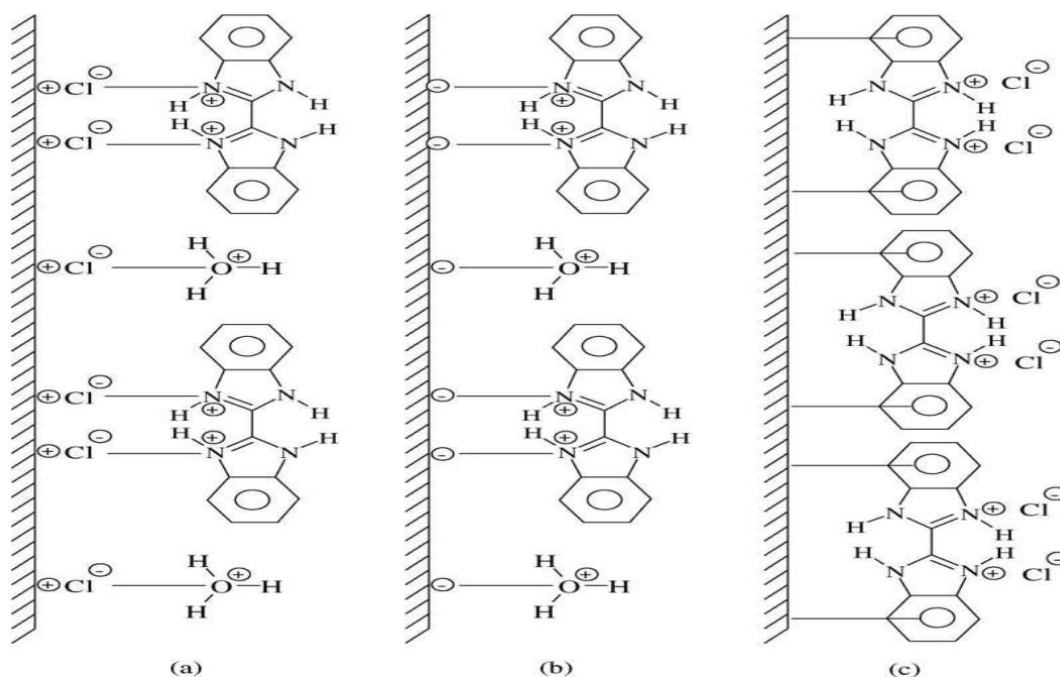


Figure II.5. Modèle d'adsorption de BBI en accord avec PZC sur l'acier.

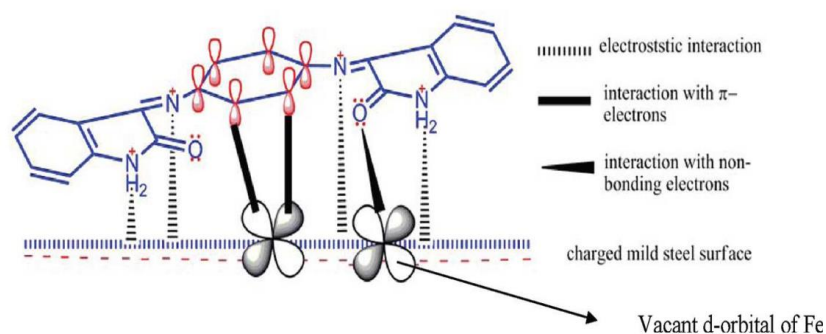
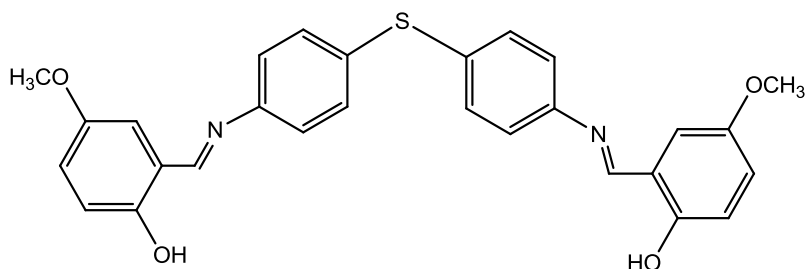


Figure II.6. L'adsorption de la base de Schiff de l'indole sur la surface de l'acier [38].

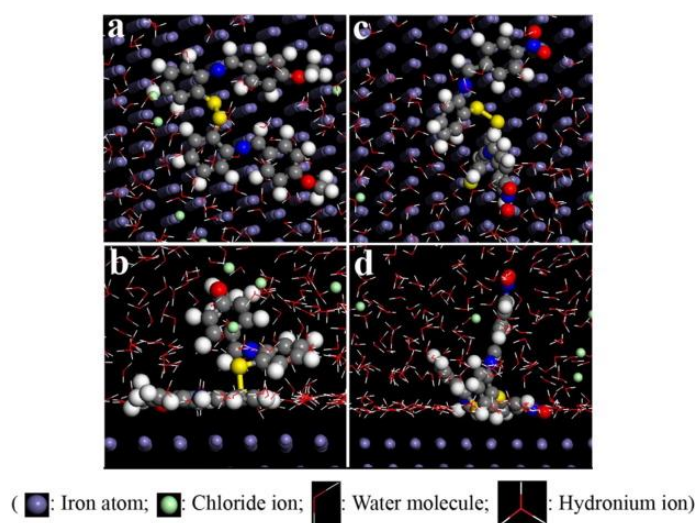
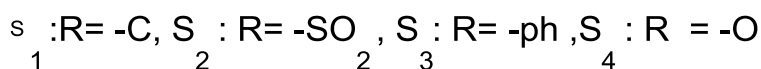
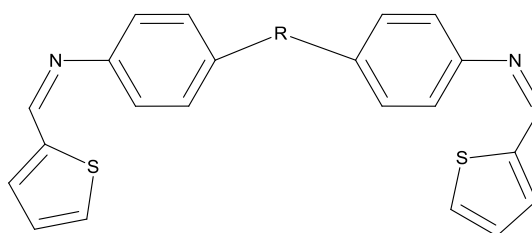
Il est bien connu que les ions chlorures ont un faible degré d'hydratation, et à cause de ça, ils sont d'abord adsorbés sur la surface de l'acier chargée positivement. L'adsorption des ions chlorure crée une charge négative en excès vers le côté de la solution du métal, et bénéficie d'une adsorption plus élevée de la forme cationique de PDBI. Ceci entraîne des interactions électrostatiques entre les ions chargés négativement sur la surface métallique et la molécule de base de Schiff chargée positivement (PDBI⁺), formant une couche adsorbée protectrice de (Fe-Cl⁻-PDBI⁺). Les molécules PDBI protonées sont également adsorbées sur les sites cathodiques de l'acier doux, en concurrence avec les ions hydrogène qui sont réduits en gaz H₂.

N. K. Bakirhan et all [39] ont étudiés l'effet inhibiteur du composés base de Schiff 2,2'-(thiobis(4,1phenylene)) bis(azanylylidene)) bis(methanylydene)) bis(4-methoxyphenol) (BIS-IMIN) sur le comportement de la corrosion de l'acier inoxydable 304-SS en milieu 0.5 M d'H₂SO₄. (BIS-IMIN) présente une meilleure performance d'inhibition de 89.1 % à 5 mM. Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes.

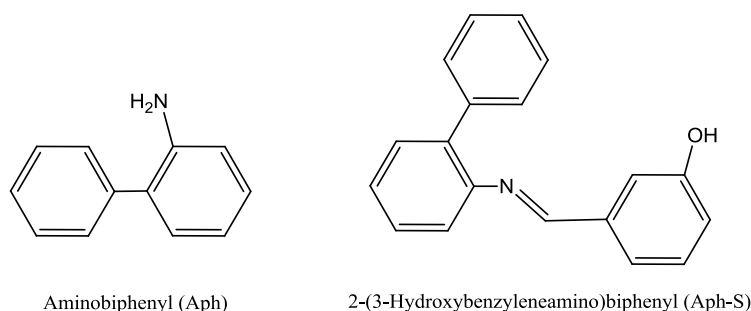


Les performances d'inhibition de deux bases de Schiff *N*-(4-methoxybenzylidene)-2-[2-((*E*)-2-(4-methoxybenzylideneamino)phenyl)disulfanyl]benzenamine (**Sb1**) and *N*-(4nitrobenzylidene)-2-[2-((*E*)-2-(4-nitrobenzylideneamino)phenyl)disulfanyl]benzenamine (**Sb2**) sur de l'acier doux ont été étudiées par M. Talebian et all [40] en milieu acide. La molécule Sb₁ possédant un substituant methoxy donneur d'électrons, en position para, a montré

une meilleure performance d'inhibition par rapport au substitut Sb₂ avec un substituant nitro à 50 ppm. L'étude de spectroscopie d'impédance (EIS) a montré qu'il existe une boucle capacitive liée au mécanisme de transfert de charge. L'adsorption des deux inhibiteurs a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les paramètres thermodynamiques obtenus ont confirmé l'adsorption spontanée des inhibiteurs. Selon la simulation MD, la molécule Sb₁ a montré une distance de liaison plus courte et une énergie de liaison plus élevée, ce qui indique son adsorption plus stable et plus forte sur la surface du métal par rapport au Sb₂. Comme le montre la simulation MD, l'orientation incorrecte des molécules de Sb₂ sur la surface du métal peut être considérée comme une autre raison de la diminution de ses performances d'inhibition. Le calcul de la chimie quantique et la simulation MD ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. L'efficacité d'inhibition des bases de Schiff étudiées a également été confirmée par la prise de microscopie électronique à balayage (MEB) de surfaces corrodées en absence et en présence d'inhibiteurs, ce qui montre également une bonne corrélation avec les expériences électrochimiques et les mesures de perte de poids.



L'action inhibitrice de l'aminobiphényle (Aph) et sa base de Schiff 2-(3-hydroxybenzylidèneamino) biphenyl (Aph-S) a été examinée par Hulya Keles et al. [41]. La molécule Aph agit comme un inhibiteur cathodique, alors que l'Aph-S agit comme un inhibiteur mixte. L'efficacité de l'inhibition (IE%) augmente avec la concentration croissante de composés et atteint 92,6% pour Aph et 97,2% pour Aph-S à 5×10^{-3} M. Aph-S agit en tant qu'inhibiteur plus puissant que Aph, en raison de son noyau phénylique supplémentaire et de son groupe imine (-C=N). La molécule inhibitrice Aph-S remplace les ions Cl^- , car l'effet chélatant de la base de Schiff de Aph-S est supérieur à celle de l'ion Cl^- . Donc, l'ion Cl^- est retiré de la surface métallique. L'explication de ce mécanisme est basée sur l'effet chélatant élevé de la base de Schiff d'Aph-S. En plus de cela, il y a aussi la présence de plus d'électrons dans les noyaux phényliques supplémentaires de la molécule d'Aph-S. Les électrons π des cycles aromatiques peuvent également interagir avec la surface métallique. Le pouvoir inhibiteur de l'Aph-S par rapport à l'Aph est due aux électrons π du groupe iminique (-C=N) et du système aromatique et la participation des paires électrons libres présents sur les atomes électro-négatifs donneurs N et O du cycle aromatique.



Aysel Yurt et al. [42] ont synthétisé et étudié l'effet de nouveaux trois bases de Schiff, à savoir 1,3-bis [2- (2-hydroxybenzylidène) phénoxy] propane (P1), 1,3-bis [2- (5-chloro-2-hydroxybenzyl-idénamino) phénoxy] propane (P2) et 1,3-bis [2- (5-bromo-2-hydroxybenzyl-idénamino) phénoxy] propane (P3), sur la corrosion de l'acier doux. Les études de la thermodynamique d'adsorption révèlent que les trois bases de Schiff P1, P2 et P3 subissent aux isothermes d'adsorption de Temkin, avec un caractère chimisorbé dominant. Les études de la mécanique quantique ont également prouvé que les bases de Schiff sont de bons inhibiteurs, c'est-à-dire l'augmentation de pouvoir inhibiteur avec diminution des valeurs du gap $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, indiquant la formation d'une liaison covalente de coordination. Le lien est formé par le partage ou le transfert des électrons d'atomes d'azote et d'oxygène ou des électrons du système aromatique. À partir de l'étude des courbes de polarisation, il est noté que P1 agit comme inhibiteur mixte contrôlant à la fois la dissolution des métaux, ainsi que le dégagement d'hydrogène, et P2, P3 agissent comme inhibiteurs cathodiques. Ceci est dû aux atomes

électronégatifs, comme le Chlore (Cl) et le Brome (Br) présents dans P2, P3, diminuant de ce fait la densité électronique sur l'atome N du groupe imine qui est responsable de l'adsorption. Avec des atomes de Cl et de Br, une charge négative supplémentaire sur P2 et P3 détruisent le potentiel d'interaction électrostatique à l'anode, et ils agissent comme un inhibiteur purement cathodique. L'efficacité d'inhibition suit l'ordre de P1 > P3 > P2.

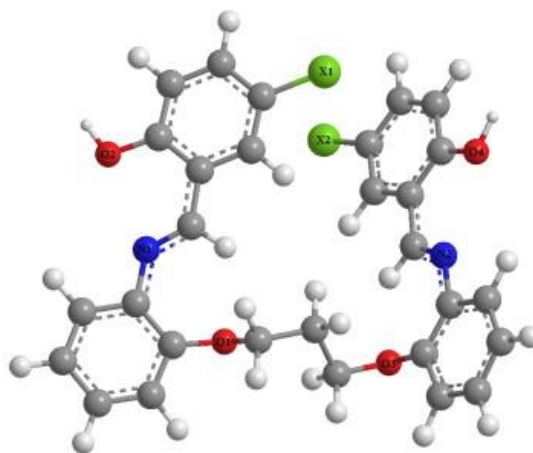
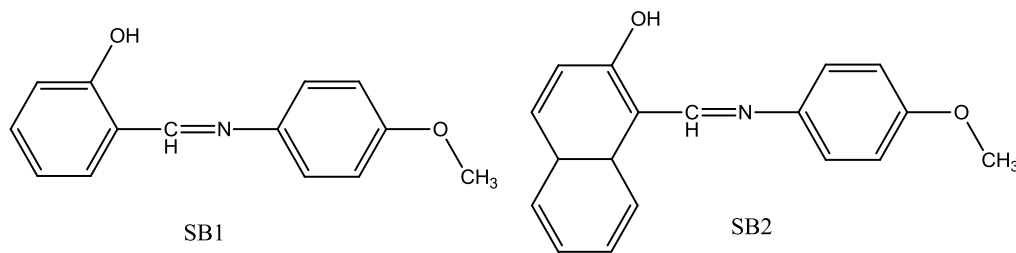


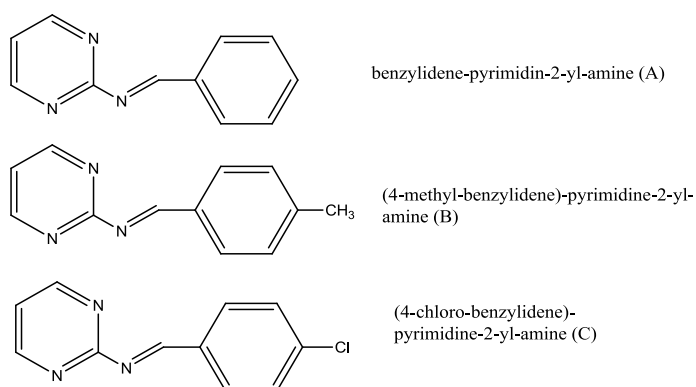
Fig II.7 Structure moléculaire des trois inhibiteurs (P1; X = H, P2; X = Cl, P3; X = Br).

Rovshan Hasanov et al. [43] ont étudié l'effet inhibiteur de correction de deux bases de Schiff, à savoir 2-[[4-méthoxyphényl imino] méthyl] phénol (2-MPIMP) et 1-[[4-méthoxyphényl imino] méthyl]-2-naphtol (1-MPIMN). Les deux bases Schiff agissent comme des inhibiteurs de corrosion mixtes, contrôlant simultanément les processus anodiques et cathodiques et obéir au modèle d'adsorption de Langmuir. L'adsorption de la base de Schiff sur une surface en acier suit le concept d'interaction 'hard or soft acid or base' (HSAB), qui est également fourni par les études de DFT. Ici, la surface de l'acier fait le rôle d'acide doux et préfère donc d'interagir avec une base douce. Selon les études quantiques, les composés avec une énergie de GAP (HOMO-LUMO) faible peut agir comme une base douce. SB2 possède un écart entre l'orbitale HOMO-LUMO le plus faible que 2-MPIMP, et par conséquent, efficacité inhibitrice plus élevée.

Mécanistiquement, l'adsorption de l'inhibiteur se fait par les sites dipolaires permanente tels que $>C=N$, $-O-H$ et $-O-CH_3$ et aussi avec les électrons π du noyau aromatique. 1-MPIMN étant plus volumineux quand il est comparé avec 2-MPIMP, sa couverture de surface est supérieure à celle de 2-MPIMP, donc, il est plus efficace.

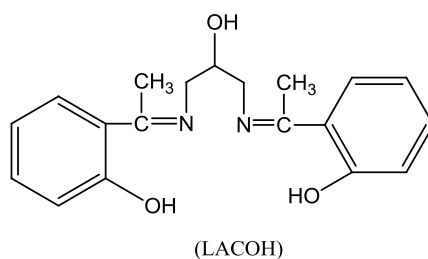
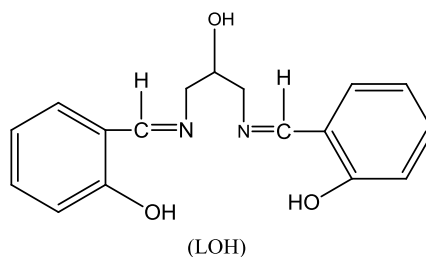


L'efficacité sur la prévention de la corrosion de certaines bases de Schiff de type pyrimidine[benzylidène-pyrimidin-2-yl-amine (A), (4-méthyl-benzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine (B) et (4-chloro-benzylidène) - pyrimidine-2-yl-amine (C)] a été étudiée par H. Ashassi-Sorkhabia et al. [44] Les atomes comme O et N des bases de Schiff, qui ont des orbitales inoccupées, présentent une tendance d'accepter des électrons. D'où, les bases de Schiff, en tant qu'inhibiteur, donnent non seulement des électrons aux orbitales-d inoccupées du métal, mais ils peuvent également accepter des électrons des orbitales-d du métal utilisant leur orbital anti-liant pour former des chélates stables. En effet, l'inhibiteur qui donne une paire d'électrons au métal et reçoit d'électrons du métal, formant une liaison de type feedback, est considéré comme un excellent inhibiteur. La présence de groupements donneurs d'électrons sur la structure de bases de Schiff (tels que Cl et CH₃) augmente la densité électronique sur l'azote du groupement (-C=N), ce qui entraîne une élévation de l'efficacité inhibitrice. L'inhibition varie de l'ordre de C > B > A, qui est également fourni par les paramètres quantiques, c.-à-d. que le composé (C) a une énergie de l'orbital HOMO plus élevé et une énergie de l'orbitale LUMO plus faible, telle qu'elle est déterminée par les méthodes AM1.

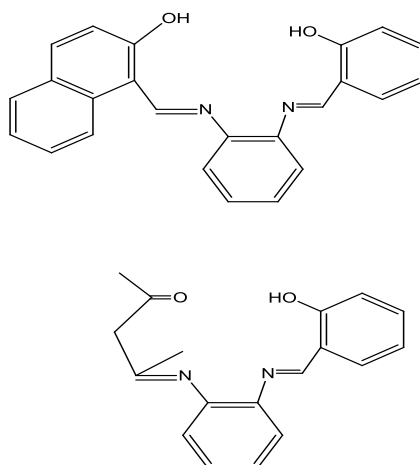


Kaan C. Emregül et al [45] a étudié l'effet inhibiteur de deux composés le N,N'-bis(salicylidène)-2-hydroxy-1,3-propanediamine (LOH) et de la N,N'-bis(2-hydroxyacétophénylidène)-2-hydroxy-1,3-propanediamine (LACOH) dans un milieu agressif d'HCl 2 M. Les deux composés ont deux groupes -OH espacés, qui peuvent former des liaisons

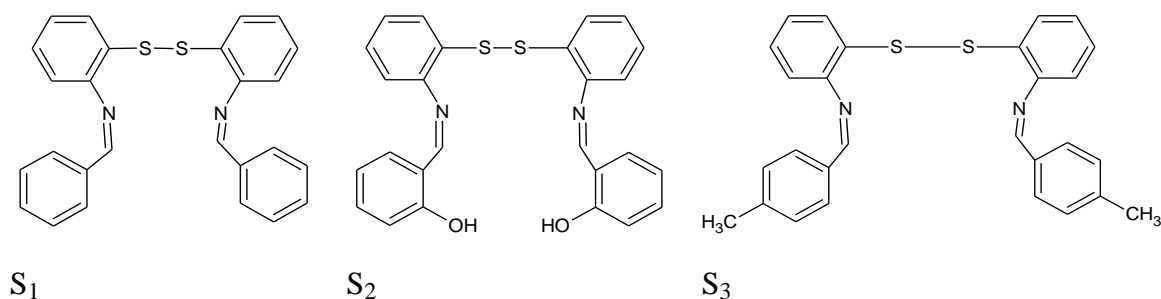
d'hydrogène intra-moléculaires, et ne laissant que le groupe $-C = N$ disponible pour lier la molécule à la surface de l'électrode, Dans ce cas, une adsorption monomoléculaire est probablement se produit. L'acier avait une affinité avec N et O des ligands porteurs. Par conséquent, l'adsorption de ces molécules se fait par les groupements phénoliques ($-OH$) et iminiques ($-C = N$). Les groupes méthyle sur LACOH ont tendance à augmenter la densité électronique sur le groupement $-C = N$, augmentant la force de liaison entre la molécule et la surface métallique, et ainsi, l'efficacité d'inhibition.



Hosseini et al. [46] ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice des composés bases de Schiff N,N'-ortho-phénylène (salicylaldimine -acétylacetoneimine) et de N,N'-ortho-phénylène (salicylaldimine-2-hydroxy-1-naphtaldimine) sur la corrosion de l'acier doux en utilisant 0,5 M de H₂SO₄ par la méthode de perte de masse, et les techniques de la courbe de polarisation et l'SIE (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces composés atteints 95 % d'efficacité à une concentration de 400 ppm et les deux composés identifiés est suggéré comme de bons inhibiteurs. Ils ont constaté que le bismuthiol a été adsorbé chimiquement sur la surface de cuivre et suit l'isotherme de Langmuir



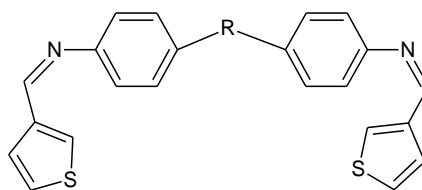
M. Behpour et all [47] ont synthétisé des ligands bases de Schiff porteuses d'un pont disulfide. Les tests de corrosion effectués sur l'acier 304 dans un milieu d'acide HCL 1N, ont montrés que le composé S3 a une meilleur activité inhibitrice vis-à-vis les autres ligands avec $I_{\text{corr}} = 9,4$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$) et $E_{\text{corr}} = -269$ (mV/ECS), le mode l'adsorption suivi par ces inhibiteur est celui de Langmuir. La densité de courant i_{corr} de S₁, S₂ et S₃ sont respectivement 15,8 12,4 et 9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ à 1 mM.



- base de Schiff S₁ =méthylidène] amino} phényl) disulfanyle] phenyl} amine.
- base de Schiff S₂ = base de 2 - [(2 - [(2 - [(Z) -1- (2-hydroxyphényl) méthylidène] amino} phényl) disulfanyle] phenyl} imino) méthyl] phénol.
- base de Schiff S₃ =N - [(Z) -1- (4-méthylphényl) méthylidène] -N- {2 - [(2 - [(Z) - 1- (4-méthylphényl) méthylidène] amino} phényl) disulfanyle] phenyl} amine

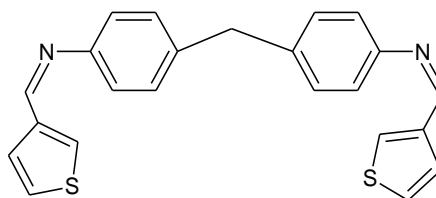
D'autre part, Saifi et all [48] ont réalisés Les tests de corrosion effectués sur l'acier X52 dans un milieu acide HCL 1N, ont montrés que le ligand L1 a une activité inhibitrice vis-à-vis les autres ligands avec $I_{\text{corr}}=71$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$) et $E_{\text{corr}} = -451$ (mV/ ECS), ceci est dû à la présence d'un hétéroatome qui est l'atome d'oxygène qui porte une densité électronique supérieur que celle de carbone. Le mode l'adsorption suivi par ces inhibiteurs est celui de Langmuir. La

densité de courant i_{corr} de L1 et L2 sont respectivement 71 et 101 $\mu\text{A cm}^{-2}$ à une concentration optimale de 1 mM.

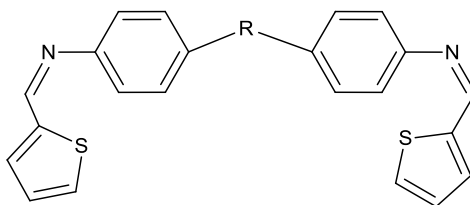


R=O L1, R= -C-C- L2

Du même, Daoud et al [49], ont synthétisés un nouveau ligand base de Schiff (NE)-N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen-2-ylmethylidene)amino]phenyl}methyl) aniline (L). L'action inhibitrice sur la corrosion de l'acier doux X52 dans l'acide chlorhydrique 1M et l'acide sulfurique 1M et a été examinée par différentes méthodes de mesures de la corrosion, tels que la perte de masse, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats expérimentaux suggèrent que ce composé est un inhibiteur efficace de corrosion et son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier doux obéit l'isotherme de Langmuir.

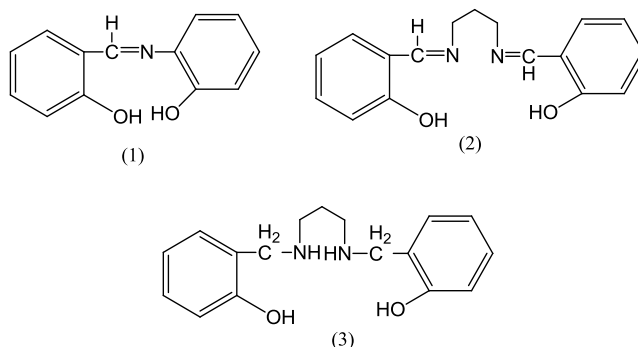


L'influence de la nature du pont fait l'objet d'un travail de M. Behpour et al [50]. Ils ont synthétisé des ligands bases de Schiff porteuses de différent pont. Les tests de corrosion effectués sur l'acier 304 dans un milieu acide HCL 1N, ont montrés que le ligand BPA a la meilleure activité inhibitrice comparée aux celle d'autres ligands avec $I_{\text{corr}} = 5,5$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$) et $E_{\text{corr}} = -300\text{mV}$ à la concentration optimale de 1 mM, le mode l'adsorption suivi par ces inhibiteurs est celui de langmuir. La densité de courant i_{corr} de BPA et PSPA sont respectivement 5,5 et 18,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

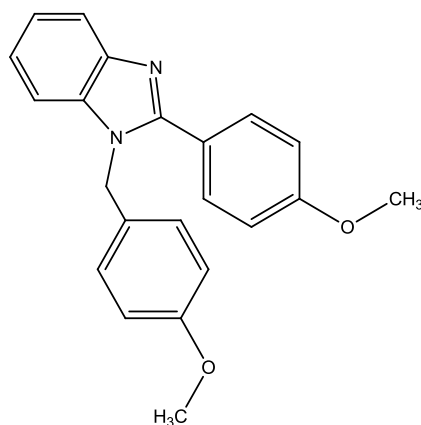


BPA: R= -C-, **PA:** R= -ph-, **PPA:** R = -O-, **PSPA :** R= -SO₂-

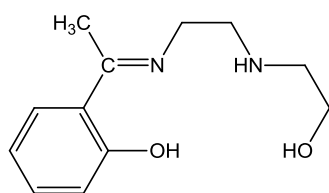
Emregul et Atakol [51] étudié l'efficacité d'inhibition de la corrosion des composés de Bases de Schiff N-(2-hydroxyphényl) salicyaldimine (1 N,N'-bis-(2 -hydroxy-benzyl)1,3-diaminopropane (2),), le N,N'-bis-(salicyaldéhyde)-1,3-diaminopropane (3) le sur l'acier doux dans l'HCl 1M par l'utilisation des techniques de perte de masse, de polarisation électrochimique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Toutes ces bases de Schiff agissent comme bon inhibiteurs et parmi les trois composés le N,N'- bis-(2-hydroxy-benzyl)1,3-diaminopropane a montré l'efficacité inhibitrice maximale.



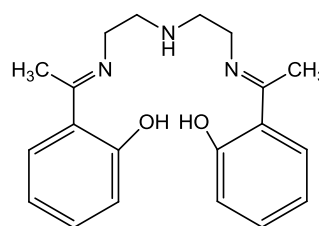
Toukal. L et al [52]. Ont synthétisé et caractérisé un inhibiteur hétérocyclique et respectueux à l'environnement, à savoir : (4-méthoxybenzyl) -2- (4-méthoxyphényl)- 1H-benzimidazole. (MMBI). Les résultats de l'étude électrochimique ont montrés des propriétés inhibitrices importantes vis-à-vis la corrosion d'un échantillon d'acier de pipeline de type XC52 dans une solution d'HCl 1M. Ils ont constaté que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les résultats des mesures de polarisation potentiodynamique ont démontré que le benzimidazole agit comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité cathodique prédominante. Le mécanisme d'adsorption de (MMBI) obéit à l'isotherme de Langmuir. L'adsorption thermodynamique caractéristiques telles que l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie E_a et la constante d'adsorption K_{ads} ont confirmé que l'inhibiteur est efficacement adsorbé par un processus de chimisorption, et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température, ce qui confirme la prédominance du caractère chimisorbé. L'étude quantique a révélé que les résultats théoriques concordaient avec les résultats expérimentaux.



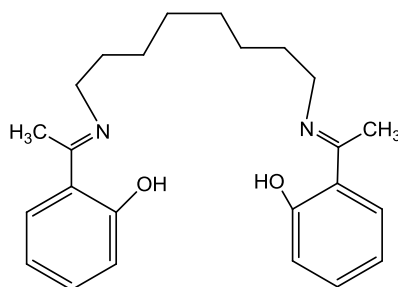
L'effet de trois composés bases de Schiff, à savoir le (E)-2-(1-(2-(2-hydroxyéthylamino) éthylimino) éthyle) phénol (I), 2,20- (1E, 10E) -1,10- (2,2'-azanediylbis (éthane-2,1-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidène)) bis (éthan-1-yl-1-ylidène) diphéno (II) et 2,20 - ((2E, 12E) -3,6,9,12-tétraazatétradéca-2,12-diène-2,13-diyl) diphéno (III) a été étudiée par Kaan C. Emregül et all [53] sur le comportement corrosif de l'acier dans une solution d' HCl 2 M à 298 K par les mesures de perte de masse, les méthodes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les efficacités d'inhibition obtenues à partir de toutes les méthodes utilisées sont en bon accord. Les résultats montrent que le composé (III) est le meilleur inhibiteur avec une efficacité moyenne de 93% à la concentration de 10^{-2} M. les résultats ont montré que les trois composés agissaient comme des inhibiteurs de type mixte et d'obéir à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



(I)



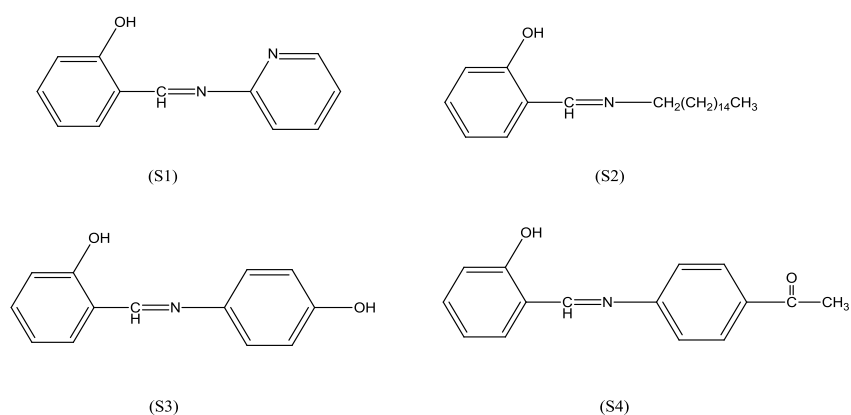
(II)



(III)

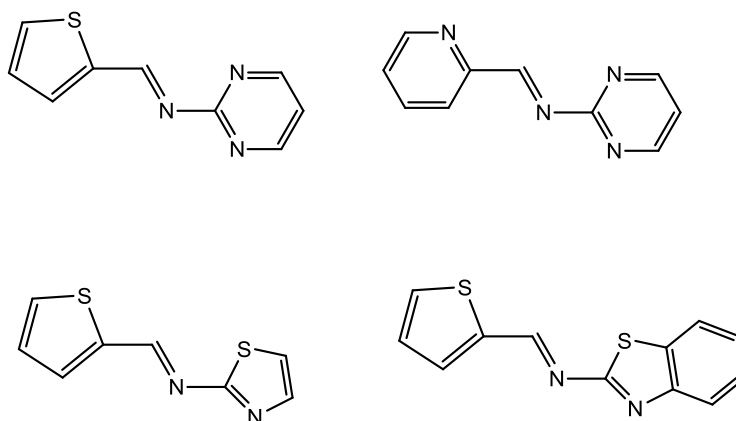
L'efficacité d'inhibition de la corrosion du 2 - ((pyridin-2-ylimino) méthyl) phénol (S1), du 2 - ((hexadécylimino) méthyl) phénol (S2), du 2 - ((4-hydroxyphénylimino) méthyl) phénol (S3), et la 1- (4- (2-hydroxybenzylidèneamino) phényl) éthanone (S4) sur l'acier au carbone dans un milieu d'HCl 1 M a été étudiée par hegazi et all [54]. Les mesures de perte de masse, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la base de Schiff (S2) est le meilleur inhibiteur utilisé à la concentration de 10^{-2} M. Les résultats des mesures d'impédance électrochimique et de polarisation Tafel cohérentes ont montré que les quatre composés sont de bons inhibiteurs. Les courbes de polarisation ont indiqué que les bases de Schiff étudiées agissaient comme des inhibiteurs mixtes (cathodiques / anodiques).

Les différences d'efficacité d'inhibition de corrosion entre quatre bases de Schiff étudiées sont en relation avec leurs structures chimiques. Le pouvoir inhibiteur important du composé (S2) vient du fait qu'il a la forme d'un tensioactif cationique (ayant l'ion ammonium comme groupe polaire et la chaîne alkyle grasse en tant que groupe non polaire). Où il est la concentration la plus grande à l'interface du métal que les autres bases de Schiff étudiés. Les différences d'efficacité d'inhibition de la corrosion pour Les trois autres bases de Schiff peuvent être attribuées à l'effet de structure moléculaire. En outre, la rigidité du système π délocalisé de la base de Schiff peut provoquer une augmentation ou une diminution de la densité électronique sur le centre d'adsorption

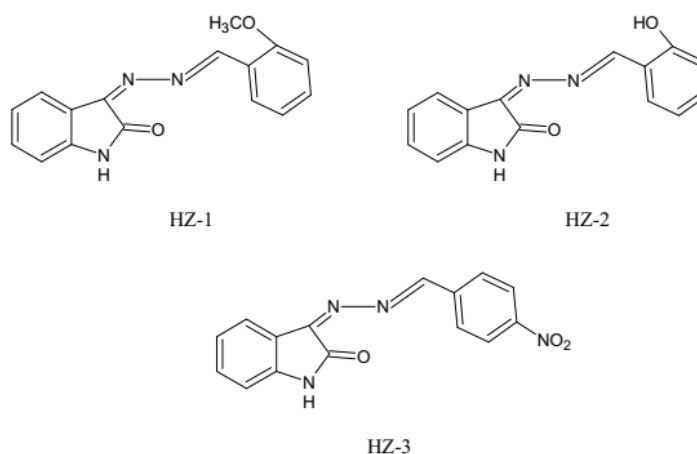


Yurt et al.[55] ont testé l'action d'inhibition des bases de Schiff, 2- ((1E) -2-aza-2-pyrimidine-2-ylvinyl) thiophène, 2- ((1Z) -1-aza-2- (2-pyridyl) vinyl) pyrimidine, 2- ((1E) -2-aza-2- (1,3-thiazol-2-yl) vinyl) thiophène, 2- ((1Z)-1-aza-2(2-thiényl)(vinyle) benzothiazole contenant des substituants hétéroaromatiques sur la corrosion de l'acier doux dans 0.1 M d'HCl, en utilisant des techniques de polarisation potentiodynamique et l'EIS. Les études de

polarisation révèlent que les bases de Schiff étudiées agissent comme inhibiteurs anodiques. La variation de l'efficacité inhibitrice dépend principalement du type et la nature des substituants présents dans la molécule d'inhibiteur, et ces composés sont adsorbés sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Temkin.

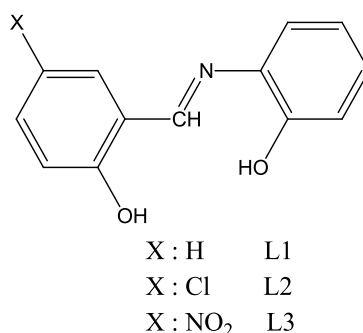


Ansari, K et all [56] ont étudiés l'influence de trois bis-bases de Schiff à savoir : (2-methoxybenzylidene) hydrazono)indolin- 2-one (HZ-1), (2-hydroxybenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-2) et (4-nitrobenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-3) ; sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans un domaine de température de 35 à 60 °C par des méthodes électrochimiques [56]. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont de type mixte.

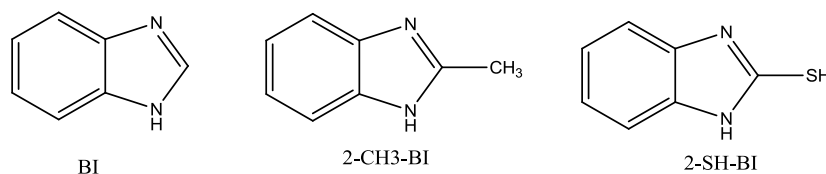


L'effets des substituants sur le pouvoir inhibiteur de 2- (2-hydroxybenzylidèneamino) phénol (5-HBAP), 2-(5-chloro-2-hydroxybenzylidèneamino) phénol (2-CBAP) et 2-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidèneamino) phénol (5-CNBAP) contre la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M a donné la tendance des rendements d'inhibition sous la forme $L_3NL_2NL_1$ [57], de telle

sorte que (-CNBAP) avec \ NO₂ a montré le meilleur effet inhibiteur. Cette tendance est directement liée à la capacité de la force d'attraction d'électrons des substituants conformément aux valeurs de σ (Hammett constante). D'après les résultats obtenus, ils ont suggéré qu'une substituant à une forte tendance d'attirer des électrons pourrait favoriser la liaison feedback du métal vers la molécule inhibitrice conduisant à une meilleure interaction entre un donneur et un accepteur d'électrons.



Les recherches d'Obot. I et all [58] sur les calculs quantiques montrent une corrélation entre les paramètres liés à la structure électronique de benzimidazole (BI), de 2-méthyl benzimidazole (2-CH₃-BI) et le 2-mercapto benzimidazole (2-SHBI) et leur capacité d'inhiber le processus de corrosion. La plupart des paramètres moléculaires des inhibiteurs sont calculés sous la forme neutre à savoir :E_{HOMO}, E_{LUMO}, $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (X) montrent une excellente corrélation avec le niveau d'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés, confirmant la fiabilité de la méthode employée. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité inhibitrice pour les composés étudiés est 2SHBI>2-CH₃BI>BI et cela s'accorde bien avec les données expérimentales.



L'étude de l'effet de la position du groupement hydroxyle sur l'activité anticorrosive des composés bases de Schiff phénolique de N,N'-bis(2-hydroxybenzaldehyde)-1,3-propandiimine (2-HBP), N,N'-bis(3-ydroxybenzaldehyde)-1,3-propandiimine (3-HBP), N,N'-bis(4-hydroxybenzaldehyde)-1,3-propandiimine (4-HBP) vis-à-vis l'acier doux, était l'objet d'étude de I. Danaee et all [59]. Les tests de d'inhibition de la corrosion et le mode d'adsorption ont été étudiées sur une électrode en acier doux dans une solution d'HCl 1 M en utilisant des

d'étude joue un rôle déterminant sur l'efficacité d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal .En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement.

II.6. Références Bibliographiques

- [1] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [2] Fiaud, C. Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [3] Fiaud, C., Lemaitre, C., Pébère, N., Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [4] Machu, W., Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.
- [5] Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", Wiley Inter Science Publications, New York (2000).
- [6] Dean, S. W., Woodroof, R. A. and Nicholas, J. S., "Electrochemical Methods for Evaluating Corrosion Inhibitors in Strong Acid Systems", in Laboratory corrosion tests and standards, ASTM STP 866, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1985) 228-245.
- [7] Caprani, A., Epelboin, I., Morel, Ph., Takenouti, H., 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [8] Ghali, E., Sastri, V. S., & Elboujdaini, M. *Corrosion prevention and protection: practical solutions*. John Wiley & Sons, 2007.
- [9] Kuznetsov, Y. I., Thomas, J. G. N., & Mercer, A. D. *Organic inhibitors of corrosion of metals*. Springer Science & Business Media, 1996.
- [10] Sastri, V. S., "Corrosion Inhibition, Principles and Applications", John Wiley & Sons, New York (1998).
- [11] Bahrami, M. J., S. M. A. Hosseini, and P. Pilvar. "Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium." *Corrosion Science* 52.9 (2010): 2793-2803.
- [12] J. Rindles, Trans. Faraday. Soc 44 (1948) 327.

- [13] Ševčík, A. "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 13 (1948): 349-377.
- [14] Berzins, T., & Delahay, P. "Theory of electrolysis at constant current in unstirred solution. II. Consecutive electrochemical reactions." *Journal of the American Chemical Society* 75.17 (1953): 4205-4213.
- [15] Matsuda, H., & Ayabe, Y. "Electrolytic Preparation of Titanium from Fused Salts." *Electrochemistry* 59 (1955) 494.
- [16] Nicholson, R. S., & Shain, I. "Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems." *Analytical Chemistry* 36.4 (1964): 706-723.
- [17] Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, J. L., *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.
- [18] Monk, P. M., Mortimer, R. J., & Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: fundamentals and applications*. 2008: Wiley-VCH.
- [19] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. 2001. 146.
- [20] Ribaut. C., *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [21] Diard, J. P., B. Le Gorrec, and C. Montella. "Cinétique électrochimique, Hermann Collection Méthodes." (1996).
- [22] Incorvio, Michael John, and Salvatore Contarini. "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Metal/Inhibitor Systems: Structure and Bonding at the Iron/Amine Interface." *Journal of the Electrochemical Society* 136.9 (1989) 2493-2498.
- [23] Donahue, Francis M., and Ken Nobe. "Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships." *Journal of the Electrochemical Society* 112.9 (1965) 886-891.

- [24] Augustinsky. U.I., structure of organic compounds in corrosion inhibition. Conferences « Corrosion 89>>, New-Orleans, papier No 134 (1989).
- [25] Hackerman. N., McCafferty. E.M., Proc. 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, p. 542 (1972).
- [26] Fiaud, C., Bensarsa, S., Aulnois, I. D. D., & Tzinmann, M. "Inhibiting properties of phosphines against zinc corrosion in acidic media." *British Corrosion Journal* 22.2 (1987) 109-112.
- [27] Schiff H. Justus Liebigs Ann Chem. Mitteilungen aus dem universitätslaboratorium in Pisa: Eineneue reihe organischer basen. Justus Liebigs Ann Chem. (1864)131:118.
- [28] Levason, W., and G. Reid. "Comprehensive coordination chemistry II." V. 3. Elsevier, 2003. (2003) 411-446.
- [29] Ourari, A., Ouari, K., Moumeni, W., Sibous, L., Bouet, G. M., & Khan, M. A. "Unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes derived from 2, 3-diaminophenol and salicylaldehyde or 5-bromosalicylaldehyde." *Transition metal chemistry* 31.2 (2006): 169-175.
- [30] Bezza, A., Ouennoughi, Y., Bouzerafa, B., Aggoun, D., Bezzi, H., López, D., Ourari, A. "New quaternized poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) material containing nickel (II) Schiff base complex: synthesis, thermogravimetry, and application for heterogeneous electrooxidation of ethanol." *Research on Chemical Intermediates* 44.11 (2018): 6831-6846.
- [31] Ourari, A., Alouache, A., Aggoun, D., Ruiz-Rosas, R., & Morallon, E. "Electrocatalytical reduction of bromocyclopentane and iodobenzene using Cobalt (III) and Nickel (II) Tris- and Bis-bidentates Schiff Bases Complexes." *Int. J. Electrochem. Sci* 13 (2018): 5589-5602.
- [32] Kaczmarek, M. T., Zabiszak, M., Nowak, M., & Jastrzab, R. "Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity." *Coordination Chemistry Reviews* 370 (2018): 42-54.

- [33] Messasma, Z., Ourari, A., Mahdadi, R., Houchi, S., Aggoun, D., Kherbache, A., & Bentouhami, "Synthesis, spectral characterization, DFT computational studies and inhibitory activity of novel N 2 S 2 tetradentates Schiff bases on metallo-beta-lactamases of *Acinetobacter baumannii*." *Journal of Molecular Structure* 1171 (2018): 672-681.
- [34] Mohapatra, R. K., Sarangi, A. K., Azam, M., El-ajaily, M. M., Kudrat-E-Zahan, M., Patjoshi, S. B., & Dash, D. C. "Synthesis, structural investigations, DFT, molecular docking and antifungal studies of transition metal complexes with benzothiazole based Schiff base ligands." *Journal of Molecular Structure* 1179 (2019): 65-75.
- [35] Dhahagani, K., Kesavan, M. P., Vinoth, K. G. G., Ravi, L., Rajagopal, G., & Rajesh, J. "Crystal structure, optical properties, DFT analysis of new morpholine based Schiff base ligands and their copper (II) complexes: DNA, protein docking analyses, antibacterial study and anticancer evaluation." *Materials Science and Engineering: C* 90 (2018): 119-130.
- [36] Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C., & Ebenso, E. E. "Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review." *Journal of Molecular Liquids* (2018).
- [37] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions." *Corrosion Science* 52.3 (2010): 933-942.
- [38] Murulana, L. C., Singh, A. K., Shukla, S. K., Kabanda, M. M., & Ebenso, E. E. "Experimental and quantum chemical studies of some bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51.40 (2012): 13282-13299.
- [39] Bakirhan, N. K., Asan, A., Colak, N., & Sanli, S., the inhibition of steel corrosion in acidic solutions by a new schiff base, *J. Chil. Chem. Soc.*, 61, N° 3 (2016)3066-3070.
- [40] Heydari, H., Talebian, M., Salarvand, Z., Raeissi, K., Bagheri, M., & Golozar, M. A. "Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution." *Journal of Molecular Liquids* 254 (2018): 177-187.

- [41] Keleş, H., Keleş, M., Dehri, I., & Serindağ, O. "The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl medium." *Materials Chemistry and Physics* 112.1 (2008): 173-179.
- [42] Yurt, Aysel, Berrin Duran, and Hakan D. "An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface." *Arabian Journal of Chemistry* 7.5 (2014): 732-740.
- [43] Hasanov, R., Sadıkoğlu, M., & Bilgiç, S. "Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution." *Applied Surface Science* 253.8 (2007): 3913-3921.
- [44] Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., & Seifzadeh, D. "Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution." *Electrochimica Acta* 50.16-17 (2005): 3446-3452.
- [45] Emregül, K. C., Akay, A. A., & Atakol, O. "The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl." *Materials Chemistry and Physics* 93.2-3 (2005): 325-329.
- [46] Hosseini, M., Mertens, S. F., Ghorbani, M., & Arshadi, M. R. "Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media." *Materials Chemistry and Physics* 78.3 (2003): 800-808.
- [47] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Mohammadi, N., Soltani, N., & Salavati-Niasari, M. (2010). Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. *Corrosion Science*, 52(12), 4046-4057.
- [48] Issaadi, S., Douadi, T., Zouaoui, A., Chafaa, S., Khan, M. A., Bouet, G. "Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media." *Corrosion Science* 53.4 (2011): 1484-1488.
- [49] Daoud, D., Douadi, T., Issaadi, S., & Chafaa, S. "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions." *Corrosion science* 79 (2014): 50-58.
- [50] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., & Salavati-Niasari, M. "The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution." *Corrosion Science* 51.5 (2009): 1073-1082.

- [51] Emregül, K. C., & Atakol, O., "Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives." *Materials chemistry and physics* 83.2-3 (2004): 373-379.
- [52] Toukal, L., Keraghel, S., Benghanem, F., & Ourari, A. "Electrochemical, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Synthesized Benzimidazole Derivative as an eco-friendly corrosion inhibitor for xc52 steel in hydrochloric acid." *International Journal of Electrochemical Science* 13.1 (2018): 951-974.
- [53] Emregül, K. C., Düzgün, E., & Atakol, O. "The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media." *Corrosion science* 48.10 (2006): 3243-3260.
- [54] Hegazy. M.A., Ali M. Hasan, Emara. M.M., Mostafa F. Bakr and Ahmed H. Youssef Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 2012, 65, 67–76.
- [55] Yurt, A., Balaban, A., Kandemir, S. U., Bereket, G., & Erk, B. "Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel." *Materials Chemistry and Physics* 85.2-3 (2004): 420-426.
- [56] Ansari, K. R., & Quraishi, M. A. "Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.5 (2014): 2819-2829.
- [57] Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., & Banerjee, P. "Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.8 (2015): 5679-5690.
- [58] Obot, I. B., and N. O. Obi-Egbedi. "Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors." *Corrosion Science* 52.2 (2010): 657-660.
- [59] Danaee, I., Ghasemi, O., Rashed, G. R., Avei, M. R., & Maddahy, M. H. "Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations." *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013): 247-259.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des composés bases de Schiff tétraphénoliques

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons procédé à la synthèse des nouveaux composés bases de Schiff portent quatre groupements hydroxyle, l'un est fixe dans la position 2 de l'azométhine et l'autre labile entre les trois positions (3, 4 et 5) avec un pont méthane. Puis on a caractérisé ces composés par les méthodes spectrales telles que la spectroscopie infra-rouge, La résonance magnétique nucléaire des protons RMN¹H, Le carbone ¹³C, la spectroscopie UV-vis et l'analyse élémentaire.

La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2]. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend, entre autres, de la nature et la charge superficielle du métal, le type de l'électrolyte agressif et la structure chimique des inhibiteurs [3-5] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu chlorhydrique.

III.2. Conditions expérimentales et techniques d'analyses

III.2.1. Solvants

Tous les solvants et les réactifs utilisés à différentes étapes de ce travail sont en qualité réactifs, et ils sont utilisés sans aucune procédure de prétraitement de purification. Les sources des produits chimiques sont également données.

Tableau III.1 : liste des réactifs et solvant utilisé.

	<i>Réactifs</i>			<i>Solvants</i>	
1	3-hydroxysalicylaldehyde	Sigma-Aldrich	7	Diéthylether	Sigma-Aldrich
2	4-hydroxysalicylaldehyde	Sigma-Aldrich	8	Diméthylformamide	Sigma-Aldrich
3	5-hydroxysalicylaldehyde	Sigma-Aldrich	9	Dichlorométhane	Sigma-Aldrich
4	Bis(4-aminophenyl) méthane	Sigma-Aldrich	10	Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich
5	Bis(4-aminophenyl) sulfide	Sigma-Aldrich	11	Ethanol Absolu	Sigma-Aldrich
6	Bis(4-aminophenyl) disulfide	Sigma-Aldrich	12	Méthanol Absolu	Sigma-Aldrich

III.3. Méthodes d'analyses:

III.3.1. Spectre infrarouge

III.3.1.1. Principe:

La spectroscopie l'infrarouge est une technique de caractérisation des composés organique fonctionnels, permet d'identifier les principales fonctions chimiques existant dans une molécule organique quelconque. Cette méthode est basée sur le phénomène d'absorption

des radiations dans le domaine infra-rouge du spectre électromagnétique est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 μm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 μm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [6-8].

III.3.1.2. Appareillage

Le spectre infra-rouge de tous les composés synthétisés a été enregistré au moyen de l'appareil Shimadzu FT/IR spectrophotomètre d'infrarouge à transformation de Fourier. La gamme d'intérêt est entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les pastilles bromure de potassium sont employées pour la préparation des échantillons à analyser. L'appareil est calibré par une pastille qui contient uniquement le bromure de potassium KBr pour l'infra-rouge.

III.3.2. Spectres électroniques d'absorption UV-visible

III.3.2.1. Principe

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode qui se base sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde qui appartiennent au domaine UV-visible s'étendant entre de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

L'absorption de ces radiations provoque des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle $I = I_0 e^{-k l C}$

* I_0 est l'intensité de la lumière incidente

* I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

* l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

* C est la concentration des espèces absorbantes

* k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$.

* $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

* ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \sum l C$$

III.3.2.2. Appareillage

Les spectres d'absorption électronique UV-vis des inhibiteurs synthétisés dissous dans des solvants appropriés ont été enregistrés dans une cellule de quartz de 1 cm en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 1650 PC dans la gamme de 200 à 400 nm (λ_{max}).

III.3.3. Spectres RMN du proton 1H et carbone ^{13}C

III.3.3.1. Principe :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode de caractérisation des produits organiques basés sur la résonance des différents noyaux, par l'application d'un champ magnétique impulsé à des fréquences égales à la fréquence de Larmor (résonance). Cela fait exciter les noyaux de l'état de basse énergie (α) à l'état de haute énergie (β), suivi par une relaxation (retour des noyaux excités à l'état stable α). au cours de la relaxation, les noyaux perdent l'énergie absorbée sous forme d'un signal sinusoïdal, qui est par suite transformé au moyen de transformation de Fourier en signal RMN.

La RMN fournit des informations sur le nombre des protons magnétiquement distincts. Quand les noyaux d'hydrogène (protons) sont étudiés, par exemple, on peut déterminer le nombre de chacun des types distincts de noyaux d'hydrogène ainsi que d'obtenir des informations sur la nature de l'environnement immédiat de chaque type. Des informations similaires peuvent être déterminées pour les noyaux de carbone. La combinaison d'IR et Les données de RMN sont souvent suffisantes pour déterminer complètement la structure d'une molécule inconnue.

III.3.3.2. Appareillage

Les mesures spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire sont effectuées sur un spectromètre Bruker 400 MHz. Le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6) est utilisé comme solvant organique deutéré avec le tétraméthylsilane (TMS) comme standard interne.

Les spectres de RMN du proton et du ^{13}C des composés ont été enregistrés sur un spectromètre de RMN à large bande 300 à 400 MHz dans $\text{CDCl}_3 / \text{D}_{20}$. Les données de RMN ^{13}C sont répertoriées dans l'ordre de déplacement chimique σ en ppm. Les multiplicités ont été données comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et q (quartet).

III.3.4. Analyse élémentaire

III.3.4.1. Principe

L'analyse élémentaire est un processus qui consiste à analyser un échantillon de certains matériaux (sol, eaux usées ou potables, fluides corporels, minéraux, composés chimiques, etc.) pour déterminer sa composition élémentaire et parfois isotopique. L'analyse élémentaire peut être qualitative (déterminer quels éléments sont présents), et elle peut être quantitative (déterminer la quantité de chacun). L'analyse élémentaire s'inscrit dans le cadre de la chimie analytique, l'ensemble des instruments impliqués dans le déchiffrement de la nature chimique de notre monde.

Pour les chimistes organiques, l'analyse élémentaire ou "AE" fait presque toujours référence à l'analyse CHNX - détermination des fractions massiques de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'hétéroatomes (X) (halogènes, soufre) d'un échantillon. Cette information est très importante pour aider à déterminer la structure d'un composé inconnu, ainsi que pour déterminer la structure et la pureté d'un composé synthétisé.

La forme la plus courante d'analyse élémentaire, l'analyse CHNS, est réalisée par analyse de combustion. Dans cette technique, un échantillon est brûlé dans un excès d'oxygène et de divers pièges, en collectant les produits de combustion : dioxyde de carbone, eau et oxyde nitrique. Les masses de ces produits de combustion peuvent être utilisées pour calculer la composition de l'échantillon inconnu. Les analyseurs élémentaires modernes sont également capables de doser simultanément le soufre et le CHN dans le même cycle de mesure.

III.3.4.2. Appareillage

Les pourcentages massiques des atomes de carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène sont mesurés par vario EL cube CHNS.

III.3.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOFLER à gradient de température de 60 à 260°C, préalablement étalonné. Le point de fusion est une propriété

physique vitale d'un composé. Il peut être utilisé pour identifier une substance et comme indication de sa pureté.

III.4 Synthèse des inhibiteurs

III.4.1. N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzylidène)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (3-DHPM)

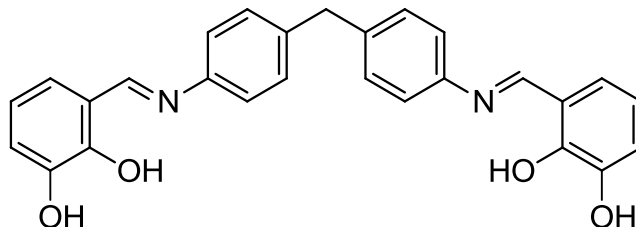


Figure III.1 : structure de l'inhibiteur (3-DHPM).

Le composé (3-DHPM) a été synthétisé conformément à la procédure décrite [9]. Dans un ballon tricole de 100 ml muni d'un réfrigérant, on met 1 mM (189 mg) de 4,4'-diaminodiphenyl méthane dans 5 ml d'éthanol absolu à chaud. Puis on ajoute goutte à goutte, à la solution de diamine, 2mm (139 mg) de 2,3-dihydroxybenzaldéhyde dissous dans 10 ml d'éthanol. Le système met à température de 50 °C pendant 3 h. La réaction est contrôlée pour l'achèvement de la réaction en utilisant la CCM avec la phase mobile DCM: MeOH (9.5: 0.5). Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi et filtré, Le composé solide obtenu, de couleur orange a été recristallisé dans l'éthanol, puis séché pour obtenir un produit pur. De rendement 71.2 %.

3-DHPM : point de fusion (pf) 200 °C ; **Analyse élémentaire** de C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.47), Cal : C, 73.96 ; H, 5.06 ; N, 6.39. Trouvé : C, 73.85 ; H, 5.06 ; N, 6.39.

III.4.2. N,N'-bis(2,4-dihydroxybenzylidène)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (4-DHPM)

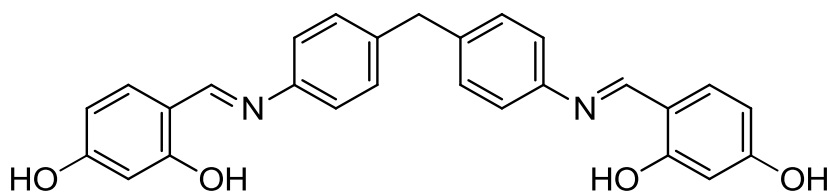


Figure III.2 : structure de l'inhibiteur (4-DHPM).

Un mélange équimoléculaire de de 4,4'-diaminodiphenyl méthane (189 mg, 1 mM) et de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde (139 mg, 1mM) dans (15 ml) d'éthanol et au bain-marie pendant 1 à 2 heures à 50 °C. Le solide orange séparé est recueilli par filtration, séché et recristallisé à partir d'éthanol. Puis conserver dans un dessiccateur sous P₂O₅. Le rendement estimé est de 79.2 %. Le point de fusion et autres données de caractérisation de ces composés sont décrits dans le détail analytique en dessous.

4-DHPM : point de fusion (pf) 187 °C ; Cal : C, 73.96 ; H, 5.06 ; N, 6.93. Trouvé : C, 73.77 ; H, 5.06 ; N, 6.42.

III.4.3. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl méthane: (5-DHPM)

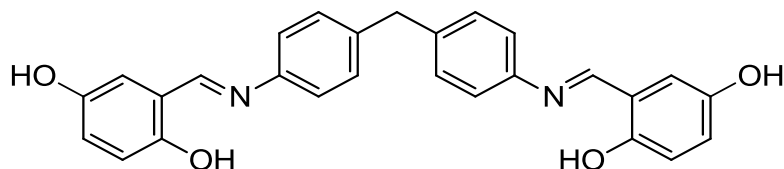


Figure III.3 : structure des inhibiteurs (5-DHPM).

Dans un système composé d'un ballon tricole de 100 ml lié d'un réfrigérant, on met 1 mM (189 mg) de 4,4'-diaminodiphenyl méthane dans 5 ml d'éthanol absolu à chaud. Puis on ajoute goutte à goutte à la solution de diamine 2mm (139 mg) de 2,5-dihydroxybenzaldéhyde dissous dans 10 ml d'éthanol. Le système met au reflux pendant 3 h. La réaction est contrôlée pour l'achèvement de la réaction en utilisant la CCM avec la phase mobile DCM: MeOH (9.5: 0.5). Le produit obtenu est sous forme d'un précipité solide de couleur orange, On récupère le produit par une filtration sous vide, puis on lave bien par le MeOH et sécher sous vide puis conserver dans un dessiccateur sous P₂O₅. Le rendement de la réaction a été estimé à 88.4 %.

5-DHPM : point de fusion (pf) 210 °C ; **Analyse élémentaire** de C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.47), Cal: C, 73.96; H, 5.06; N, 6.39. trouvé : C, 73.81 ; H, 5.04; N,6.41.

III.4.4. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminodiphenyl sulfide : (5-DHPS)

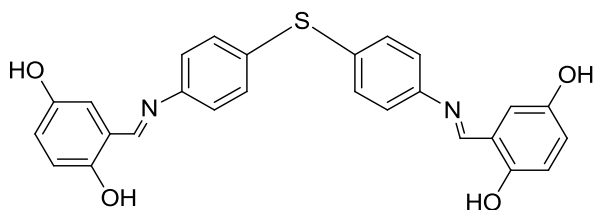


Figure III.4 : structure de l'inhibiteur (5-DHPS).

Le composé (**5-DHPSS**) a été synthétisé par une simple réaction de condensation entre le 2,5-dihydroxybenzaldehyde 2 mM (278 mg) et 1 mM (324,5 mg) diaminodiphenyl disulfide dans l'éthanol absolu à 50°C, La réaction a été contrôlée pour déterminer la fin de la réaction en utilisant la CCM avec la phase mobile DCM: MeOH (9.5: 0.5). Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi et filtré, Le composé solide obtenu, de couleur rouge brique est recristallisé dans le méthanol pour obtenir un produit pur de rendement de 92.6 %.

5-DHPS : point de fusion (pf) >210 °C; **Analyse élémentaire** de C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.47), Cal: C, 73.96; H, 5.06; N, 6.39. Trouvé: C, 73.81; H, 5.04; N,6.41.

III.4.5. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4, 4-aminophenyl disulfide (5-DHPSS)

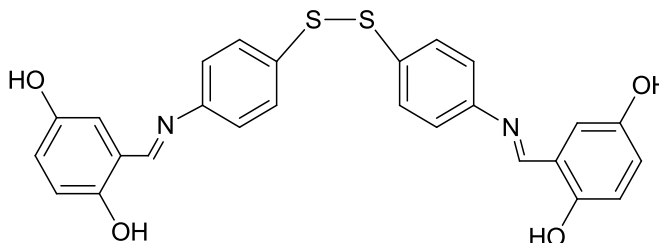


Figure III.5 : structure chimique de l'inhibiteur (5-DHPSS).

Le composé (**5-DHPSS**) a été synthétisé par une simple réaction de condensation entre le 2,5-dihydroxybenzaldehyde 2 mM (278 mg) et 1 mM (372,5 mg) diaminodiphenyl disulfide dans l'éthanol absolu à 50°C. L'achèvement de la réaction est contrôlée par CCM avec la phase mobile de DCM: MeOH (9.5: 0.5). Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi et filtré, Le composé solide obtenu, de couleur rouge pâle est recristallisé dans de le méthanol pour obtenir un produit pur. Le rendement de la réaction est estimé de 90.1 %.

5-DHPSS : point de fusion (pf) >210 °C ; **Analyse élémentaire** de C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.47), Cal : C, 73.96 ; H, 5.06; N, 6.39. Trouvé : C, 73.81 ; H, 5.04 ; N,6.41.

III.5. Résultats et discussion

III.5.1. Spectres RMN ¹H

Les spectres de RMN¹H des inhibiteurs synthétisés sont réalisés dans le solvant DMSO-d₆. Les spectres représentatifs sont donnés dans la Fig (III. (6-12). Les composés synthétisés ont deux groupes hydroxyle placés dans la partie salicylle : l'un en (position 2) et l'autre prend les positions (3), (4) et (5).

Les pics de type singlets sont observés dans les champs plus forts pour les inhibiteurs (3-DHPM, 4-DHPM et 5-DHPM) à 13,28, 13.65 et 12.33 ppm respectivement, sont dus aux protons phénoliques (Ar-OH) de la position meta par rapport au groupement imine [10-12]. Tandis que, ce qu'ils détectés à 9.17, 10.35 et 9.10 ppm est attribués aux protons phénoliques de la position 3, 4 et 5 par rapport à la fonction imine, respectivement [13-15]. Les signaux caractéristiques des protons iminiques de l'azométhine (-CH= N) sont apparus comme singlets à 8.90, 8.75 et 8.82 ppm correspond aux inhibiteurs (3-DHPM, 4-DHPM et 5-DHPM) respectivement (tableau III.2).

Tableau III.2 déplacement chimique de différent type de protons dans les cinq inhibiteurs.

	Déplacement chimique σ en (ppm)				
	O-H1	O-H2	H-C=N	H-(ar)	-CH ₂ -
3-DPHM	13.28 (s,2H)	9.17 (s,2H)	8.90 (s, 2H)	6.78–7.10(m, 8H)	4.02 (s, 2H)
4-DPHM	13.64 (s,2H)	10.35 (s,2H)	8.75 (s, 2H)	6.79–7.38(m, 8H)	3.96 (s, 2H)
5-DPHM	12.33 (s,2H)	9.10 (s,2H)	8.82(s, 2H)	6.80–7.32 (m, 8H)	4.00 (s, 2H)
5-DPHS	13.28 (s,2H)	9.17 (s,2H)	8.90 (s, 2H)	6.78–7.10(m, 8H)	4.02 (s, 2H)
5-DPHSS	13.28 (s,2H)	9.17 (s,2H)	8.90 (s, 2H)	6.78–7.10(m, 8H)	4.02 (s, 2H)

Les protons des cycliques aromatiques se manifestent en différentes formes suivant la position du groupement hydroxyle labile. Pour l'inhibiteur 3-DHPM figure III.6, les trois (3) protons aromatiques de la partie salicyl H(f), H(g) et H(h) se présentent en trois pics composés de deux doublets 6.79 et 6.95 ppm correspondant respectivement aux deux protons H(f) et H(h), et l'autre proton H(g) se manifeste sous forme multiplet à 7.09 ppm. Les huit (08) proton aromatiques (Hb-He) se présentent comme un doublet apparaissant vers 7.30 ppm [16-20].

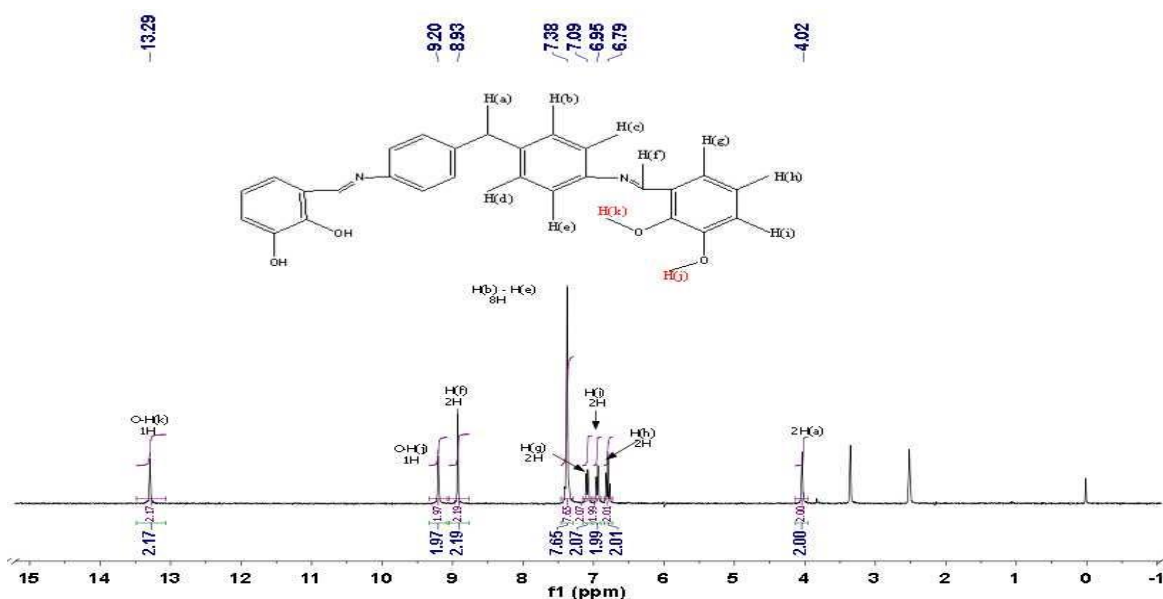
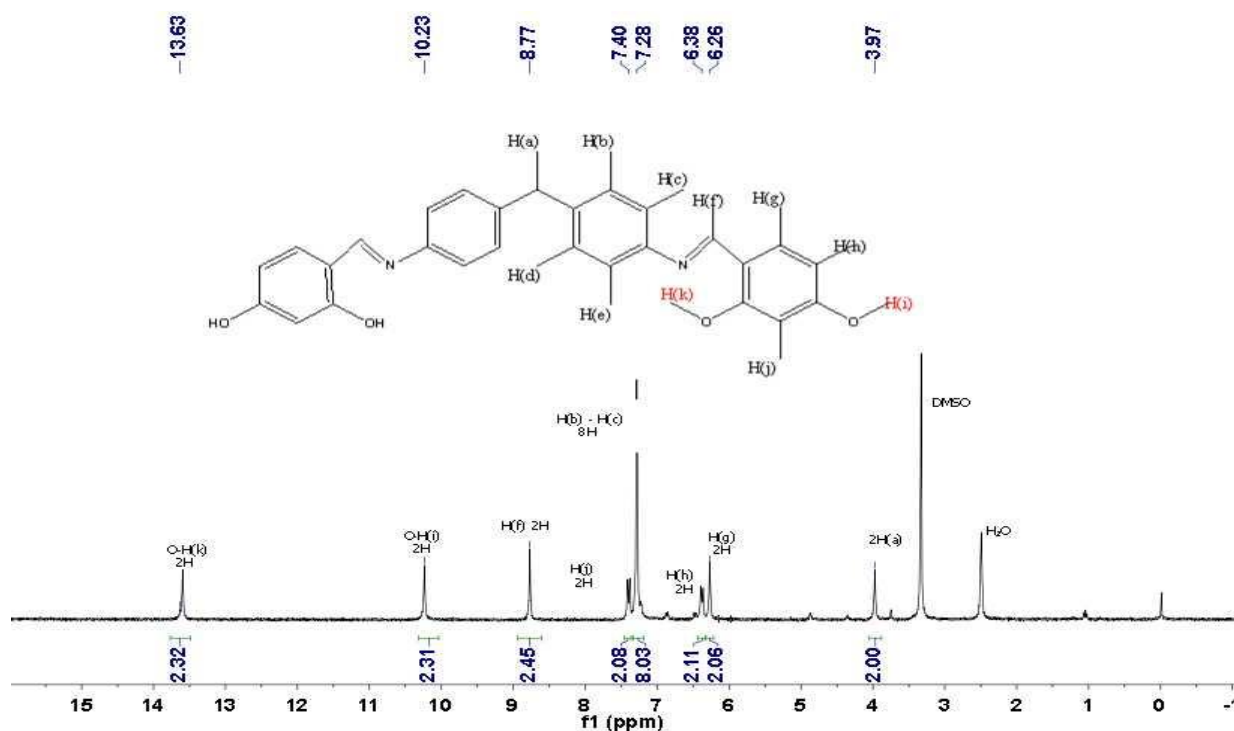


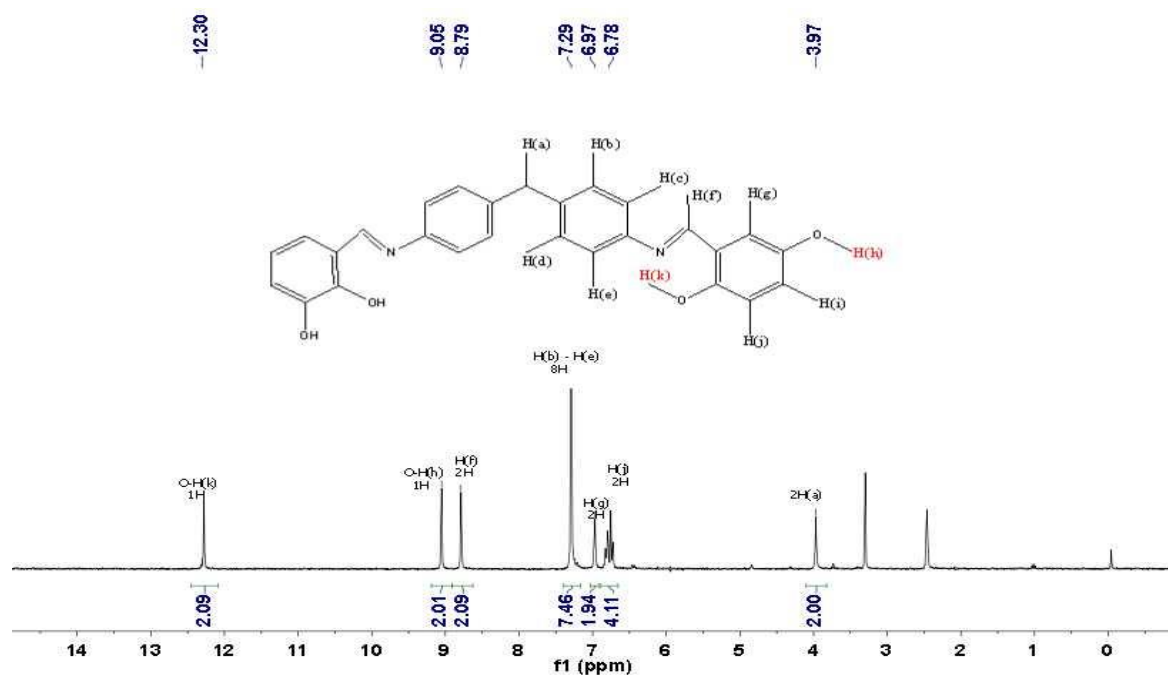
Figure III.6. Spectre RMN protons de composés 3-DHPM.

Le composé 4-DHPM renferme trois (03) protons sur la partie salicyl magnétiquement non-équivalant situés dans la région entre 6.26 et 7.40 ppm. Les deux protons H(g) et H(h) montrant deux (02) doublets à 6.38 et 7.40 ppm, alors que le proton H(j) présente un singlet à 6.26 ppm, respectivement [21,22].



Concernant le composé 5-DHPM, les protons H(g) et H(i) sont magnétiquement non-équivalents et présentent deux (02) doublets à 6.78 et 6.97, respectivement, tandis que le proton H(g) exhibe un singlet à 7.29 [23].

Un singlet est observé à 4.02, 3.97 et 3.97 ppm sont dues aux protons aliphatiques -CH₂ des composés 3-DHPM, 4-DHPM et 5-DHPM.



Les composés 5-DHPS et 5-DHPSS ont les mêmes types des protons que le composé 5-DHPM sauf l'absence de signal du groupement méthylène (-CH₂) (H_(a)).

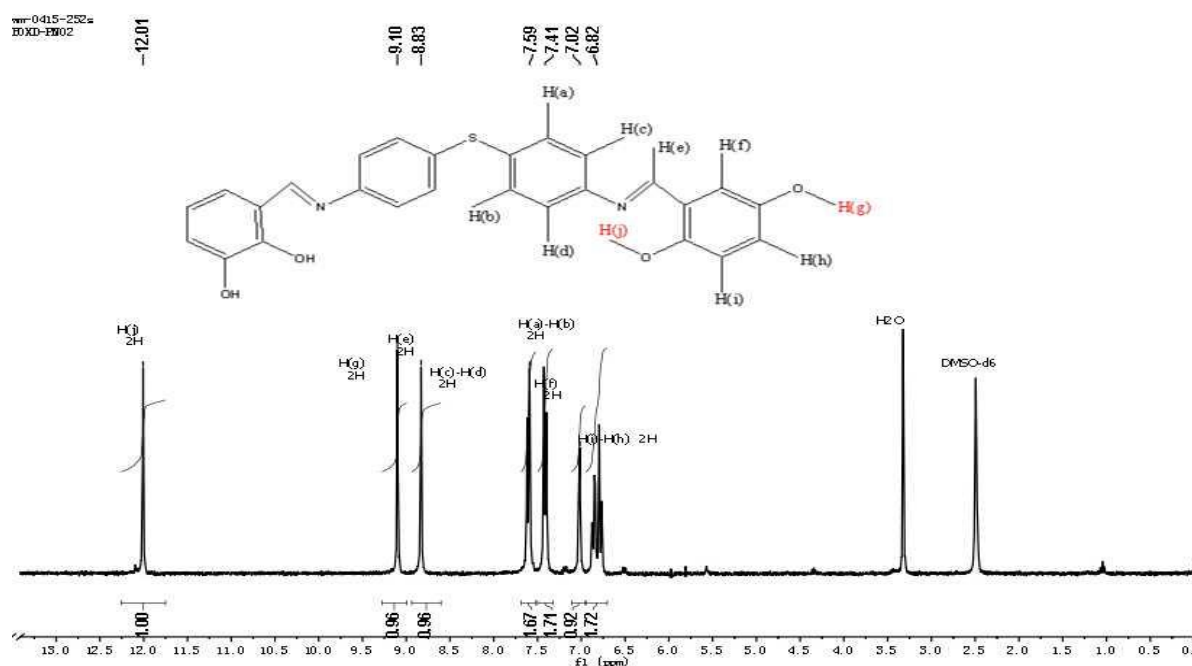


Figure III.9. Spectre RMN protons des composés 5-DHPS.

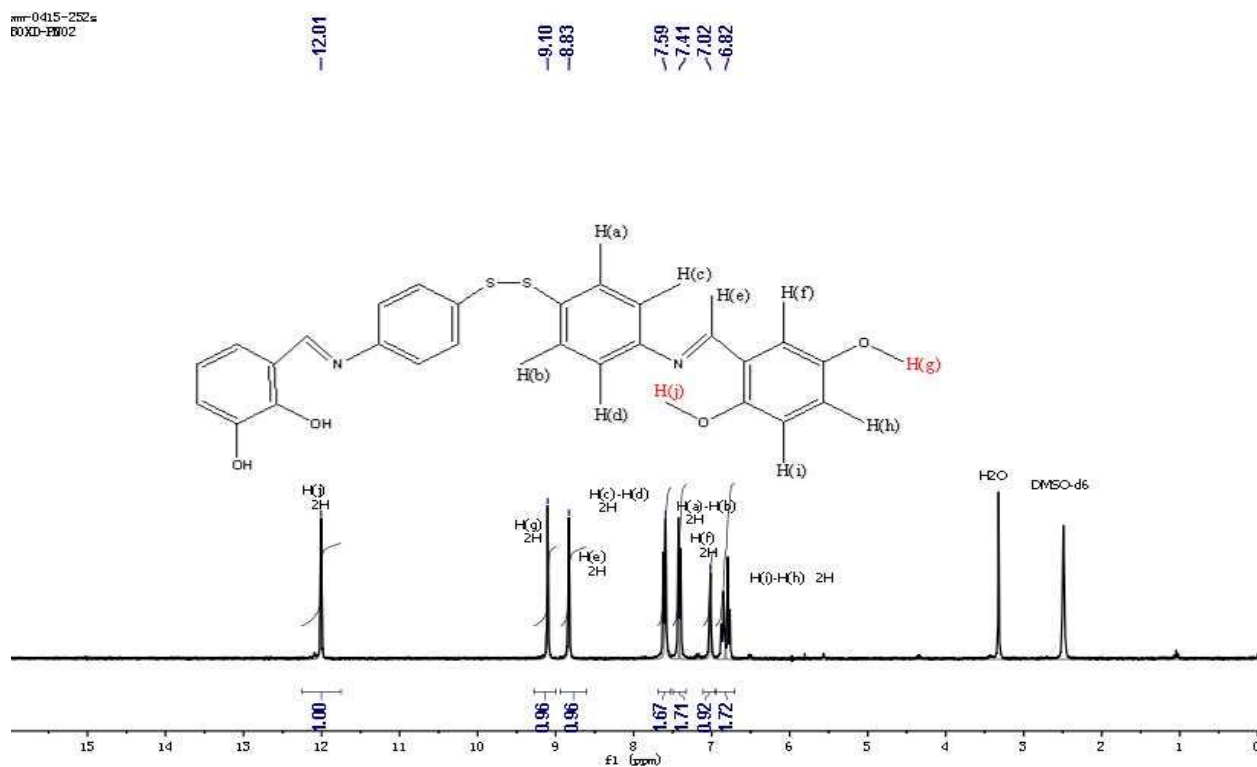


Figure III.10. Spectre RMN protons des composés 5-DHPSS.

III.5.2. Spectre Carbone ^{13}C

Dans le spectre similaire, RMN ^{13}C , le signal à 163,0 ppm est dû au carbone phénolique. σ 149,69 ppm (C = N) est dû à un atome de carbone dans les groupes azométhine. les carbones aromatiques résonnent à δ 150.8, 149.7, 139.4, 132.7, 130.0, 124.1, 106.8, 104.3 ppm, le carbone de méthylène apparaît à σ 39.60,3 ppm, Carbone de méthyle à 13,01 ppm (fig. 6).[24-26].

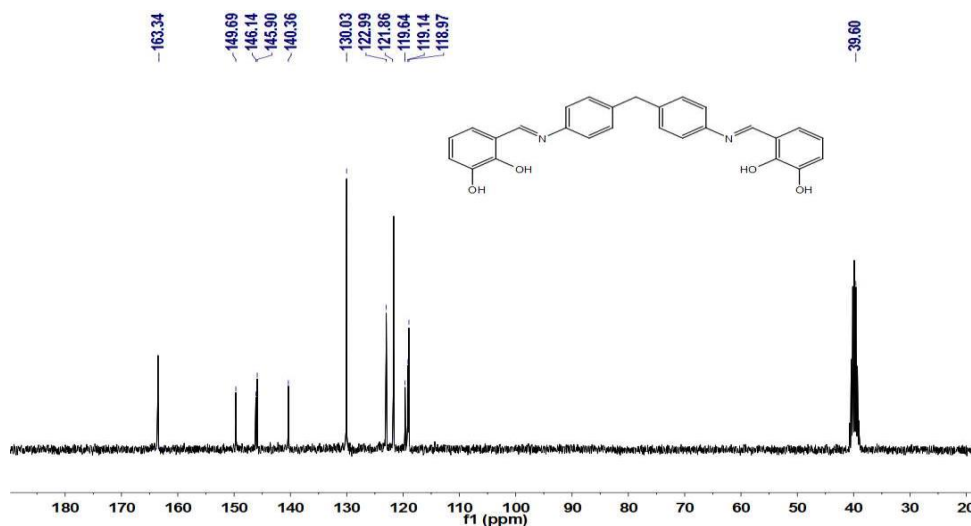


Figure III.11. Spectre Carbone ^{13}C des composés 3-DHPM.

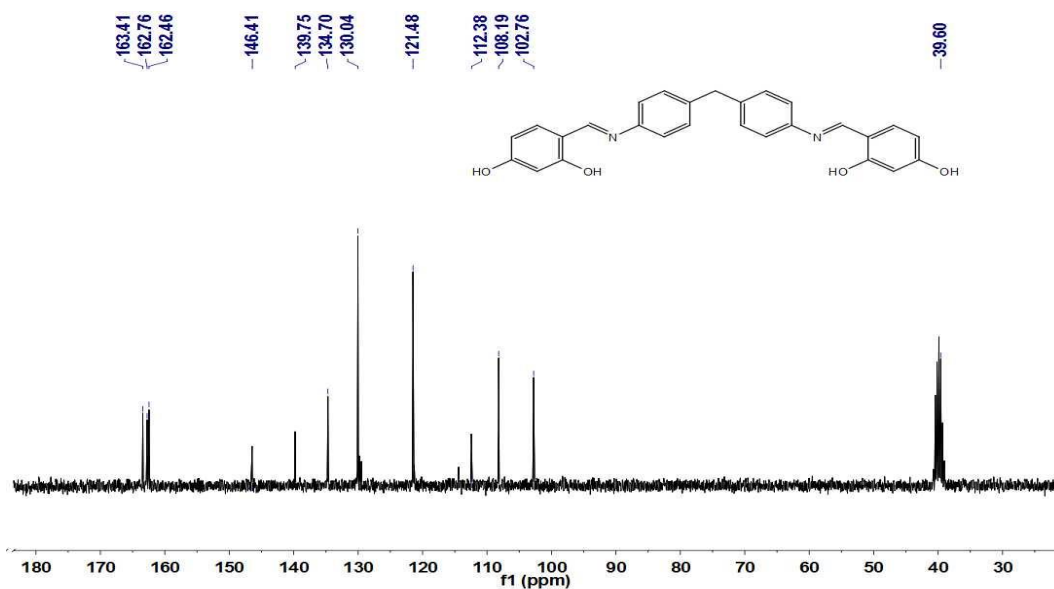


Figure III.12. Spectre Carbone ^{13}C des composés 4-DHPM.

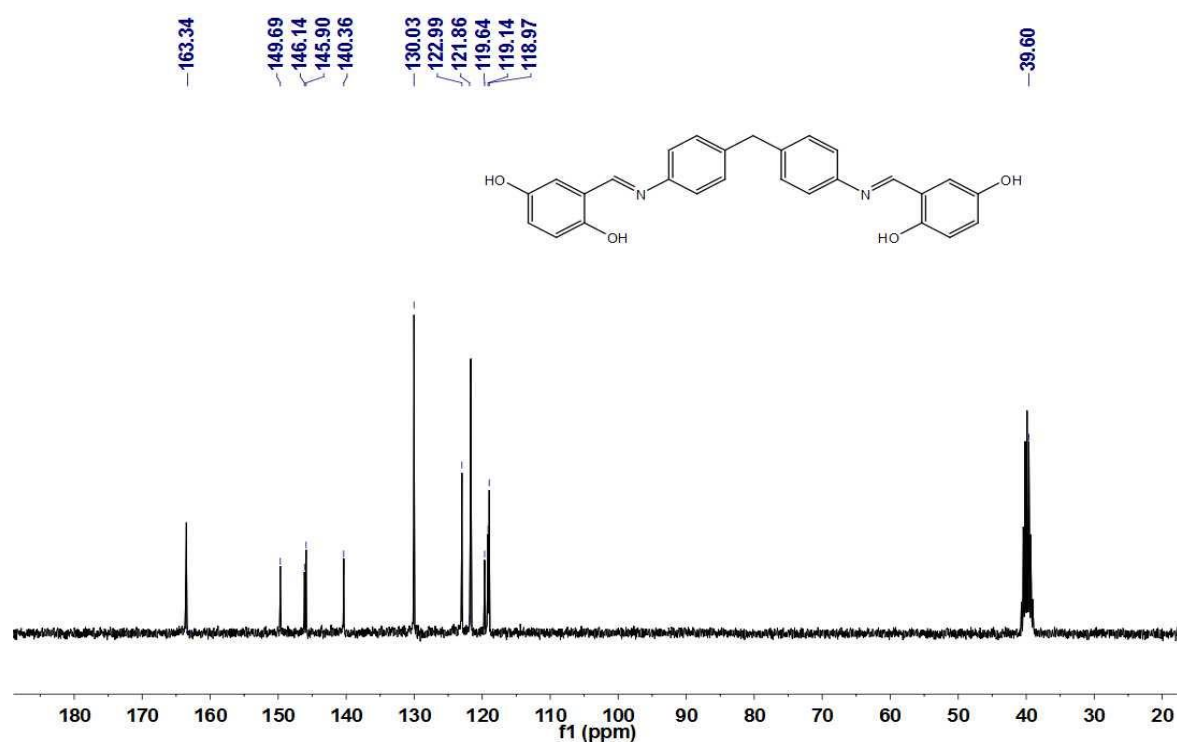


Figure III.13. Spectre Carbone ^{13}C des composés 5-DHPM.

III.5.3. Spectres infrarouges

Les données spectrales de la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT IR) pour les cinq composés (3-DHPM-5-DHPSS5) sont données dans le (Tableau III.3). Les Figures III. (9-8) présentent les bandes de vibration de chaque composé. Un aperçu sur les spectres d'IR montrent l'apparition d'une bande à 1655 cm^{-1} caractéristiques du mode d'élongation du groupement $\nu(\text{C} = \text{N})$ indiquant la formation du produit de base Schiff. La vibration de C-O (phénolique) est observée dans l'intervalle $1460.1\text{-}1479.3\text{ cm}^{-1}$ [27-29]. Les cinq composés présentent une large bande centrée dans l'intervalle $3410\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la fonction hydroxyle. Ceci suggère la présence d'un groupement OH fortement lié à l'hydrogène. Ça aussi conduit à deux possibilités : soit que les ligands existent sous forme émol à l'état solide, ou bien l'existence des molécules d'eau [30-32]. D'après le tableau III.3, on peut constater que l'absence du pic de carbonyle confirme l'absence de la forme émol. D'autre part, le changement du groupement hydroxyle labile dans les différentes positions (3, 4 et 5) provoque un changement de valeurs de la bande de vibration caractéristique $\nu(\text{C} = \text{N})$, ainsi que la bande $\nu(\text{O-H})$. Lorsque le groupement hydroxyle (OH) varié sa position de 3 jusqu'à 5 la bande de vibration $\nu(\text{C} = \text{N})$ se déplace vers les basses fréquences 1614.3 , 1610.5 et 1602.7 cm^{-1} , respectivement. Ceci est due à la diminution de la constante de raideur de la liaison ($-\text{C}=\text{N}$) par l'effet attracteur du groupement hydroxyle labile vis-à-vis la fonction imine.

La bande affectée à la vibration d'élongation ν (C-S) est localisée à 580 cm^{-1} [33].

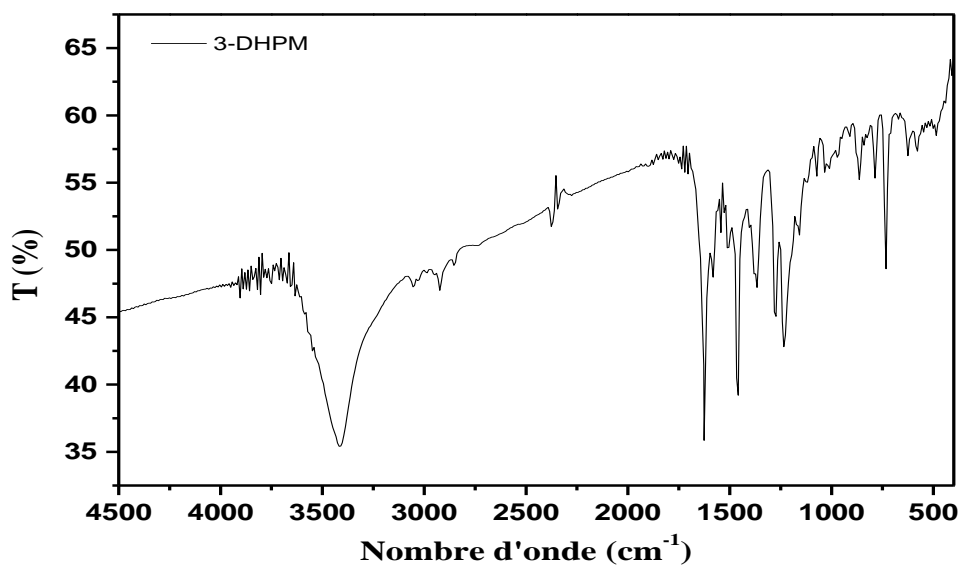


Figure III.14. Spectre FTIR de l'inhibiteurs 3-DHPM

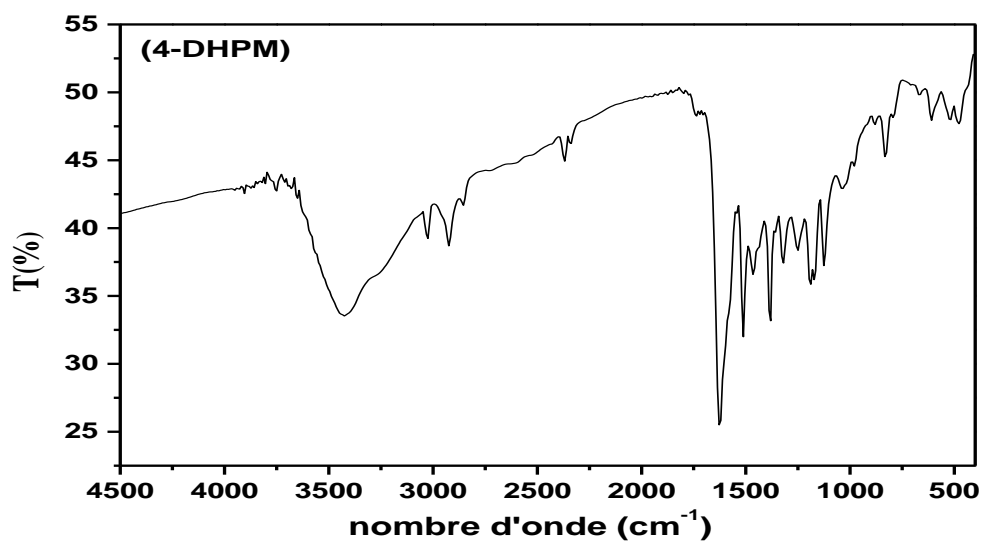


Figure III.15. Spectre FTIR de 4-DHPM

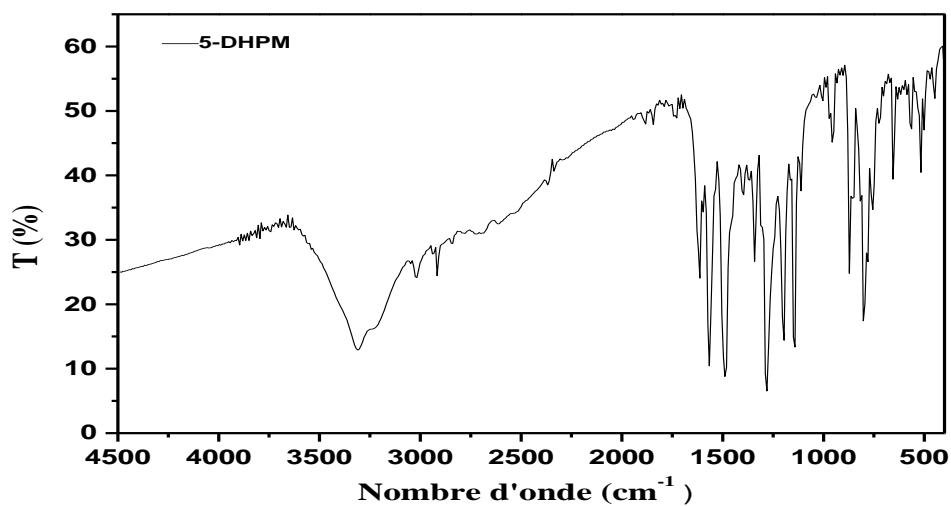


Figure III.16. Spectre FTIR de 5-DHPM

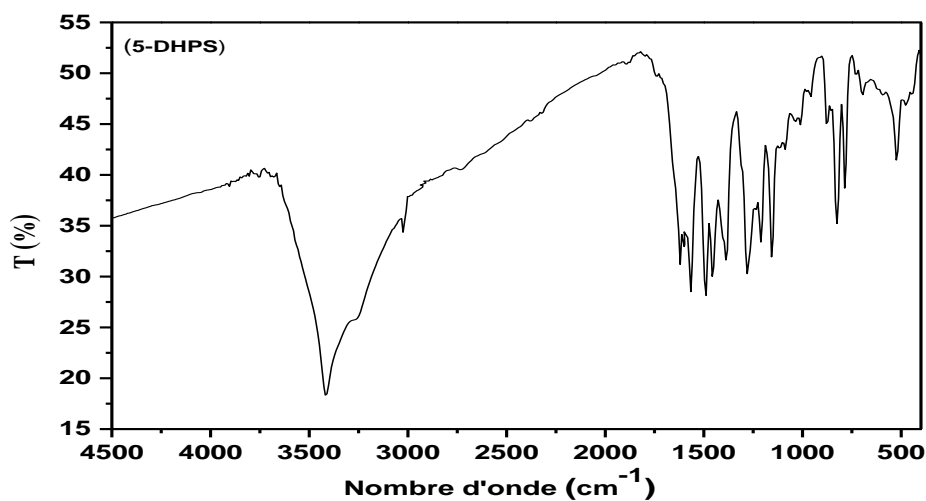


Figure III.17. Spectre FTIR de 5-DHPS

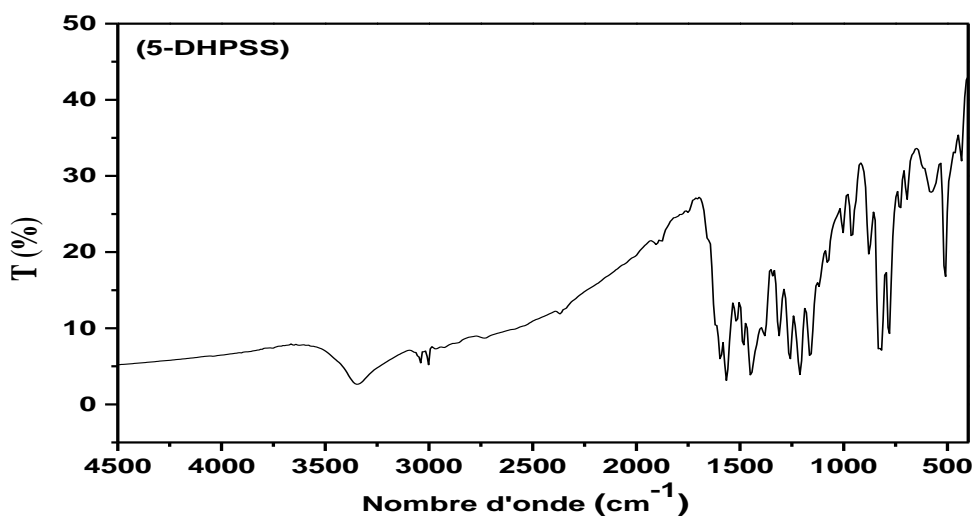


Figure III.18. Spectre FTIR de 5-DHPSS

.Tableau III.2 Valeurs de bandes de vibration caractéristiques des bases de Schiff synthétisés.

FONCTIONS	NOMBRES D'ONDES (CM ⁻¹)							
	C=N	C-H _{ar}	C-H _{sp3}	(C=C) _{ar}	C-C _{ar}	C-S-C	-OH	-C-O
3-DHPM	1614	3082	2924.	1521	1479	-	3417	1234
4-DHPM	1628	3032	2924	1520	1458	-	3425	1319
5-DHPM	1602	3024	2924	1533	1461	-	3302	1280
5-DHPS	1612	3058	-	1566	1450	857	3417	1280
5-DHPSS	1604	3039	-	1566	1442	879	3340	1281

III.5.4. Spectre électronique

Les spectres d'absorption électronique des cinq composés dans le DMF (Fig. III.19) présentent deux bandes d'absorption principales tableau III.3. La première bande (270-298 nm) est affectée aux transitions $\pi-\pi^*$ du système aromatique [34-36]. La deuxième bande (331-364 nm) est attribuée à la transition $n-\pi^*$ du groupement imine (-C= N) [37,38]. La bande de la longueur d'onde la plus longue est celle de 5-DHPM 363.4 nm, alors que la plus faible est assignée à 3-DHPM 331.8 nm.

Tableau III. 3. Valeurs de principales bandes d'absorption du spectre UV-vis des bases de Schiff dans le DMF.

transition	Longueur d'onde λ_{\max} (nm)	
	$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$
3-DHPM	297.6	331.8
4-DHPM	295.8	363.0
5-DHPM	273.6	344.4
5-DHPS	270.0	357.0
5-DHPSS	272.0	357.0

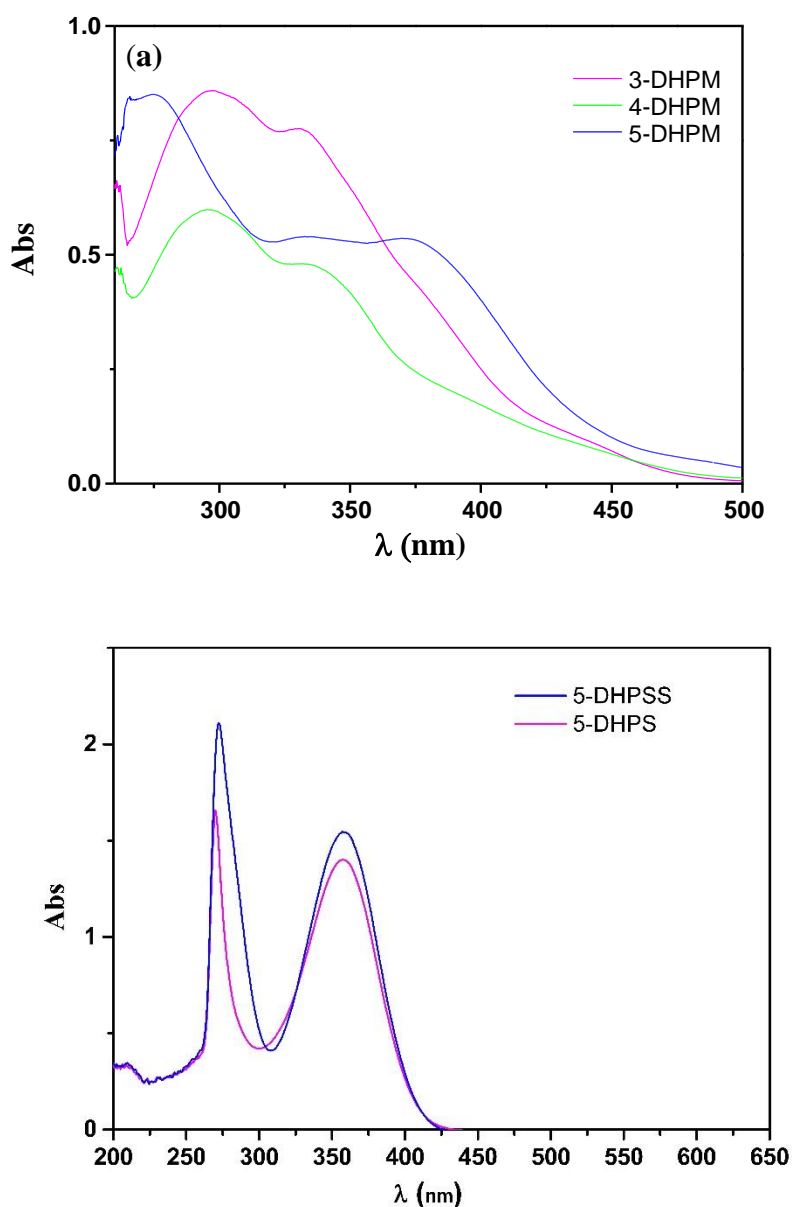


Figure III.19 Spectre électronique de a) 3-DHPM, 4-DHPM et 5-DHPM, b) 5-DHPS et 5-DHPSS dans le DMF.

Conclusion du chapitre III

Les inhibiteurs bases de Schiff sont synthétisés par simple réaction de condensation, et leurs structures sont confirmées par les méthodes de caractérisations usuelles, telles que la RMN¹H, RMN ¹³C, infrarouge et spectre électronique UV-vis. Les résultats de différentes méthodes spectrales indiquent la pureté de ces composés, cela nous a permis de constater, que ces composés seront pris à les utiliser dans les tests de corrosion.

III.6. Références bibliographiques

- [1] Mohammed Khan, K., Shah, Z., Uddin Ahmad, V., Khan, M., Taha, M., Rahim, F., Voelter, W. "2, 4, 6-Trichlorophenylhydrazine Schiff bases as DPPH radical and super oxide anion scavengers." *Medicinal Chemistry* 8.3 (2012): 452-461.
- [2] Pandey, A., Rajavel, R., Chandraker, S., & Dash, D. "Synthesis of schiff bases of 2-amino-5-aryl-1, 3, 4-thiadiazole and its analgesic, anti-inflammatory, antibacterial and antitubercular activity." *Int J Chem Tech Res* 3.1 (2011): 178-184.
- [3] Haque, J., Srivastava, V., Chauhan, D. S., Lgaz, H., & Quraishi, M. A. "Microwave-Induced Synthesis of Chitosan Schiff Bases and Their Application as Novel and Green Corrosion Inhibitors: Experimental and Theoretical Approach." *ACS Omega* 3.5 (2018): 5654-5668.
- [4] Dadgarnezhad, Athareh, Iran Sheikhshoae, and Fatemeh Baghaei. "Corrosion inhibitory effects of a new synthetic symmetrical Schiff-base on carbon steel in acid media." *Anti-corrosion methods and materials* 51.4 (2004): 266-271.
- [5] Kuo, H. C., and Ken Nobe. "Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions VI. concentrated acidic solutions." *Journal of the Electrochemical Society* 125.6 (1978): 853-860.
- [6] Feinstein, Karen. *Guide to spectroscopic identification of organic compounds*. CRC Press, 2018.
- [7] Tang, H. T. "Spectroscopic identification of organic compounds." *Beijing University Press, Beijing* (1992): 144.
- [8] Smith, Brian C. "The basics of infrared interpretation." *Infrared spectral interpretation*. CRC Press, 2018. 17-46.
- [9] Ourari, A., Ketfi, B., Malha, S. I. R., & Amine, A. "Electrocatalytic reduction of nitrite and bromate and their highly sensitive determination on carbon paste electrode modified with new copper Schiff base complex." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 797 (2017): 31-36.

- [10] Khedr, A. M., Gaber, M., Issa, R. M., & Erten, H. "Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1, 2, 4-triazolyl-azo)-2, 4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1, 3-diaminopropane (TAAP) and 1, 6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt (II). Application in some radiochemical studies." *Dyes and pigments* 67.2 (2005): 117-126.
- [11] Zhu, X., Wang, C., Lu, Z., & Dang, Y. "Synthesis, characterization and biological activity of the Schiff base derived from 3, 4-dihydroxybenzaldehyde and thiosemicarbazid, and its complexes with nickel (II) and iron (II)." *Transition Metal Chemistry* 22.1 (1997): 9-13.
- [13] Revenga-Parra, Mónica, Encarnación Lorenzo, and Félix Pariente. "Synthesis and electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine of a new family of hydroquinone salophen derivatives: application to the construction of hydrazine sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical* 107.2 (2005): 678-687.
- [14] Creaven, B. S., Devereux, M., Karcz, D., Kellett, A., McCann, M., Noble, A., & Walsh, M. "Copper (II) complexes of coumarin-derived Schiff bases and their anti-Candida activity." *Journal of inorganic biochemistry* 103.9 (2009): 1196-1203.
- [15] Mohammed Khan, K., Rahim, F., Ambreen, N., Taha, M., Khan, M., Jahan, H, Iqbal Choudhary, M. "Synthesis of benzophenonehydrazone Schiff bases and their in vitro antiglycating activities." *Medicinal Chemistry* 9.4 (2013): 588-595.
- [16] Kaya, İ., Yıldırım, M., & Avcı, A. "Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: the effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties." *Synthetic Metals* 160.9-10 (2010): 911-920.
- [17] Şakiyan, İ., Gündüz, N., & Gündüz, T.. "Synthesis and characterization of manganese (III) complexes of Schiff bases derived from amino acids and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 31.7 (2001): 1175-1187.
- [18] El-Hendawy, A. M., Alkubaisi, A. H., El-Kourashy, A. E. G., & Shanab, M. M. "Ruthenium (II) Complexes of O, N-donor Schiff base ligands and their use as catalytic organic oxidants." *Polyhedron* 12.19 (1993): 2343-2350.

- [19] Creaven, B. S., Devereux, M., Karcz, D., Kellett, A., McCann, M., Noble, A., & Walsh, M. "Copper (II) complexes of coumarin-derived Schiff bases and their anti-Candida activity." *Journal of inorganic biochemistry* 103.9 (2009): 1196-1203.
- [20] Ouf, A. E. F. M., Ali, M. S., Soliman, M. S., El-Defrawy, A. M., & Mostafa, S. I. "Synthesis and characterization of new transition metal complexes of Schiff-base derived from 2-aminopyrimidine and 2, 4-dihydroxybenzaldehyde and its applications in corrosion inhibition." *Journal of the Korean Chemical Society* 54.4 (2010): 402-410.
- [21] Yeap*, G. Y., Ha, S. T., Lim, P. L., Boey, P. L., Mahmood, W. A. K., Ito, M. M., & Sanehisa, S. "Synthesis and mesomorphic properties of Schiff base esters ortho-hydroxy-para-alkyloxybenzylidene-para-substituted anilines." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 423.1 (2004): 73-84.
- [22] Khedr, A. M., Gaber, M., Issa, R. M., & Erten, H. "Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1, 2, 4-triazolyl-azo)-2, 4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1, 3-diaminopropane (TAAP) and 1, 6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt (II). Application in some radiochemical studies." *Dyes and pigments* 67.2 (2005): 117-126.
- [23] Sahin, M., Kocak, N., Arslan, U., Sahin, O., & Yilmaz, M. "Bis-Schiff Base Derivatives of 2, 5-Dihydroxybenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Their Cu (II), Co (II) and Zn (II) Complexes." *Journal of Macromolecular Science, Part A* 50.8 (2013): 821-827.
- [24] Consiglio, G., Failla, S., Finocchiaro, P., Oliveri, I. P., & Di Bella, S. "Aggregation properties of bis (salicylaldiminato) zinc (II) Schiff-base complexes and their Lewis acidic character." *Dalton Transactions* 41.2 (2012): 387-395.
- [25] Casellato, U., Guerriero, P., Tamburini, S., Vigato, P. A., & Benelli, C., "Mononuclear, homo-and heteropolynuclear complexes with acyclic compartmental Schiff bases." *Inorganica chimica acta* 207.1 (1993): 39-58.
- [26] Şakiyan, İ., Gündüz, N., & Gündüz, T., "Synthesis and characterization of manganese (III) complexes of Schiff bases derived from amino acids and 2-hydroxy-1-

- naphthaldehyde." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 31.7 (2001): 1175-1187.
- [27] Consiglio, G., Failla, S., Finocchiaro, P., Oliveri, I. P., & Di Bella, S. "Aggregation properties of bis (salicylaldiminato) zinc (II) Schiff-base complexes and their Lewis acidic character." *Dalton Transactions* 41.2 (2012): 387-395.
- [28] Sanmartín, J., Bermejo, M. R., Garía-Deibe, A. M., Maneiro, M., Lage, C., & Costa-Filho, A. J., "Mono-and polynuclear complexes of Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) with N, N'-bis (3-hydroxysalicylidene)-1, 3-diamino-2-propanol." *Polyhedron* 19.2 (2000): 185-192.
- [29] Zhu, X., Wang, C., Lu, Z., & Dang, Y. , "Synthesis, characterization and biological activity of the Schiff base derived from 3, 4-dihydroxybenzaldehyde and thiosemicarbazid, and its complexes with nickel (II) and iron (II)." *Transition Metal Chemistry* 22.1 (1997): 9-13.
- [30] Khedr, A. M., Gaber, M., Issa, R. M., & Erten, H., "Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1, 2, 4-triazolyl-azo)-2, 4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1, 3-diaminopropane (TAAP) and 1, 6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt (II). Application in some radiochemical studies." *Dyes and pigments* 67.2 (2005): 117-126.
- [31] Donia, A. M., & El-Boraey, H. A., "Reversible and irreversible thermochromism of some Schiff base metal complexes." *Transition Metal Chemistry* 18.3 (1993): 315-318.
- [32] Şakiyan, İ., Gündüz, N., & Gündüz, T., "Synthesis and characterization of manganese (III) complexes of Schiff bases derived from amino acids and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 31.7 (2001): 1175-1187.
- [33] Sathyanarayanmoorthi, V., Karunathan, R., & Kannappan, V., "Molecular modeling and spectroscopic studies of Benzothiazole." *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
- [34] Dharmaraj, N., Viswanathamurthi, P., & Natarajan, K., "Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity." *Transition Metal Chemistry* 26.1-2 (2001): 105-109.

- [35] Chandra, S., & Sangeetika, X.. "EPR, magnetic and spectral studies of copper (II) and nickel (II) complexes of schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60.1-2 (2004): 147-153.
- [36] Michalski, J., Bryndal, I., Lorenc, J., Hermanowicz, K., Janczak, J., & Hanuza, J., Hanuza, Conformation of the azo bond and its influence on the molecular and crystal structures, IR and Raman spectra, and electron properties of 6-methyl-3,5-dinitro-2-[(E)-phenyldiazenyl]pyridine equantum chemical DFT calculations, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 191 (Feb. 2018) 521 -531
- .
- [37] Özkınalı, S., Gür, M., Şener, N., Alkın, S., & Çavuş, M. S. "Synthesis of New Azo Schiff Bases of Pyrazole Derivatives and their Spectroscopic and Theoretical Investigations." *Journal of Molecular Structure* (2018).
- [38] Wang, W., Li, R., Song, T., Zhang, C., & Zhao, Y., "Study on the fluorescent chemosensors based on a series of bis-Schiff bases for the detection of zinc (II)." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 164 (2016): 133-138.

Chapitre IV
Etude de pouvoir inhibiteur
des composés iminiques sur
l'acier X52

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons exploité l'action inhibitrice de nouveaux composés bases de Schiff tétraphénoliques vis-à-vis la corrosion de l'acier doux (X52) en milieu HCl 1M avec différentes concentrations en inhibiteurs et sous diverses conditions expérimentales en matière de température qui peut affecter l'acier X52, en utilisant les méthodes électrochimiques usuelles de l'étude du phénomène de corrosion tels que la méthode potentiodynamique de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La stratégie suivie dans cette étude se base essentiellement sur :

- 1- L'optimisation de ces structures et voir l'effet de la position du groupement hydroxyle labile sur l'activité anticorrosive, parmi ces trois positions, qui présente la meilleure efficacité inhibitrice.
- 2- L'effet de la nature de l'atome du pont sur l'efficacité inhibitrice, par le changement du pont méthane par le pont sulfure (-S-) et le disulfure (-S-S-), et voir comment l'activité anticorrosive varié suivant le pont existé.

Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le pouvoir inhibiteur des composés bases de Schiff synthétisés vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Par ailleurs, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus de corrosion à partir des isothermes d'adsorption. En outre, nous avons utilisé les méthodes de caractérisation de surface telle que microscope électronique à balayage (MEB/EDAX), et le microscope à force atomique (AFM), pour analyser l'état de surface de l'acier avant et après l'ajout de la molécule inhibiteur dans la solution corrosive de l'HCl 1N.

Dans la seconde partie des études théoriques notamment les calculs de la chimie quantique et les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisés afin de déterminer d'une part une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire par le calcul des indices chimiques quantiques et d'autre part les simulations de dynamique moléculaire afin d'élucidé, d'illustré et d'interprété à l'échèle moléculaire le mode et les configurations d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique et l'obtention de la valeur de l'énergie d'adsorption.

IV.2 Procédures Expérimentales

IV.2.1. Préparation du Matériaux utilisés

Le matériau étudié est l'acier au carbone X52 dont la composition est donnée dans le tableau II.1. Il s'agit d'un acier non allié qui est généralement utilisé dans la fabrication de moulage, et petites pièces d'outillages.

L'acier doux est appelé X52 avec une composition (en poids %) de C, 0.076 ; P, 0.012 ; Silicium, 0.026 ; Manganèse, 0.192 ; Cr, 0.050 ; Cu, 0.135 ; Al, 0.023 ; Ni, 0.050, et le reste est Fe, a été utilisé en tant qu'électrode de travail, qui a été obtenue à partir d'une barre cylindrique de l'acier. La superficie est de 0.5 cm². L'échantillon a était poli avec le papier d'émeris (numéro 800–1200 catégories). L'électrode de travail a été dégraissée avec de l'acétone alors copieusement lavée avec de l'eau double-distillée et pour finir sèche à la température ambiante.

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 2500. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau bi-distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

IV.2.2. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau bidistillée, de l'acide commercial concentré à 37% (marque Prolabo ou Merck). En raison de la faible solubilité des composés synthétisés dans l'acide chlorhydrique, l'inhibiteur est préalablement dissous dans 2.5 mL DMF avant l'addition de 100 mL d'HCl 1 M. La gamme de concentration utilisée pour les l'inhibiteurs varie de (5.10⁻⁵M, 10⁻⁴M, 5 10⁻⁴M et 10⁻³M)

IV.2.3. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex thermostatée et à double paroi de capacité 150 ml, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Une électrode de platine 1cm² comme électrode auxiliaire ;
- Une électrode au calomel saturé Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de la chute ohmique.

- L'acier XC52 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un cylindrique de 0.3 cm² de surface a été par la suite soudé à un fil conducteur en cuivre, puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur nommé AKRYFIX et de résine). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone X52 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

Tableau IV.1. Composition chimique de l'acier au carbone X52 en % massique.

Elément	C	P	Si	Mn	Cr	Cu	Al	Ni	Fe
(%) massique	0.76	0.012	0.026	0.192	0.050	0.135	0.023	0.050	balance

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à différentes températures (20-50° C) en utilisant un potentiomètre Autolab PGSTAT 302 piloté par le logiciel Nova version 1.9. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées avec un logiciel d'analyse de réponse en fréquence Autolab (FRA) entre 10 kHz et 0,1 Hz en utilisant une modulation sinusoïdale à 5 mV. Un temps de stabilisation de 30 minutes a été accordé avant que les mesures électrochimiques ne soient effectuées et ce temps a été jugé suffisant pour atteindre une valeur stable d'OCP le potentiel de circuit ouvert.

IV.2.3.1. Courbe de polarisation dynamique

Le comportement électrochimique d'un échantillon d'acier doux a été étudié dans une solution de HCl IM en l'absence (à blanc) et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur testé (1mM, 0.5 mM, 0.1 mM et 0.05 mM) dans un intervalle de potentiel compris entre -600 et -200 mV par rapport au potentiel de corrosion et à une vitesse de balayage de 0.5 mVs⁻¹, en enregistrant des courbes de polarisation potentiodynamique anodiques et cathodiques. Les droites de Tafel des courbes anodiques et cathodiques ont été extrapolés pour obtenir les paramètres de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel (β_a et β_c), respectivement. Les densités de courant de corrosion mesurées ont été utilisées pour calculer le pourcentage de l'efficacité inhibitrice en utilisant l'équation (1)

$$IE \% = \frac{i_{blank} - i_{inh}}{i_{blank}} \times 100 \quad (1)$$

Où i_{blanc} and i_{inh} sont les densités de courant obtenues de corrosion sans et avec inhibiteurs, respectivement. Les densités de courant de corrosion ont été estimées en utilisant l'équation de Poupe-Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303R_p} \times \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (2)$$

où le β_a et le β_c sont les pentes anodiques et cathodiques de Tafel, respectivement.

IV.2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des mesures Elle a été réalisée sur la gamme de fréquence de 10 kHz à 100 MHz au potentiel de circuit ouvert par alternance superposant signal de courant (AC) de 5 mV après immersion pendant 30 min dans le milieu corrosif.

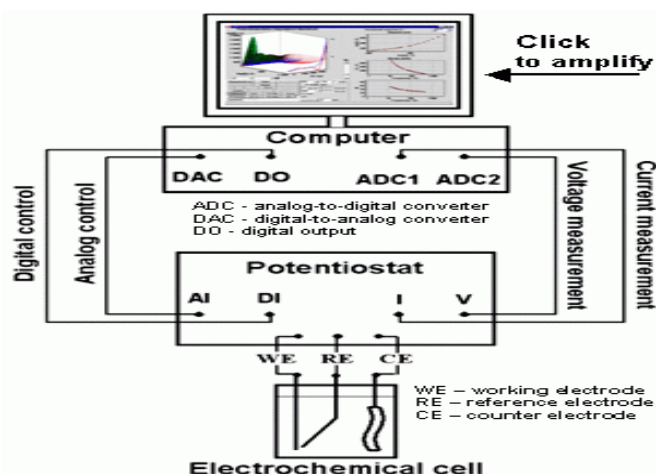


Figure IV.1 Montage d'un système de mesure électrochimique d'impédance.

IV.2.3.3. Modèle de circuit équivalent

La caractérisation des systèmes électrochimiques à la spectroscopie d'impédance nécessite l'interprétation des données à l'aide des modèles appropriés. Ces modèles peuvent être divisés en deux grandes catégories, modèle de circuit équivalent et modèle de processus. Ces modèles sont régressés permettant d'estimer les paramètres d'un circuit, et de décrire les données expérimentales de manière adéquate et peut être utilisé pour prédire le comportement du système sous divers conditions. Les systèmes électrochimiques tels que les surfaces revêtues ou la corrosion des métaux se comportent souvent comme de simples circuits électroniques. Le circuit équivalent est un circuit simple qui peut être composé à partir des pièces électroniques qui se comporte exactement de la même manière qu'un système électrochimique contient d'électrodes et électrolytes quand un courant alternatif est appliqué. Ces modèles sont construits à l'aide des éléments passifs bien connus tels que des résistances, des condensateurs, et des

inducteurs et des éléments répartis tels qu'un élément à phase constante et l'impédance de Warburg. Ces éléments peuvent être combinés en série et en parallèle pour donner des circuits équivalents complexes et une certaine signification physique [1, 2].

IV.2.4. Paramètres thermodynamiques

Les valeurs de l'énergie d'activation pour la réaction de corrosion de l'acier (E_a) étaient obtenues à partir de l'équation d'Arrhenius. Les valeurs d'énergie d'activation étaient calculées à partir des pentes du courbe ($\ln i$) vs $1 / T$ [3-4]. La constante d'équilibre pour le procédé d'adsorption est liée à l'énergie libre d'adsorption, ΔG_{ads} par la relation :

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln (55.5K_{ads}) \quad (3)$$

Pour le calcul de ΔH^* et ΔS^* qui sont l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation respectivement on utilise la relation suivante.

$$\log i = \frac{RT}{NH} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (4)$$

Tel que :

R : constante universel des gaz parfaits $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et T : Température de l'expérience.

55.5 est le nombre de mole de molécules d'eau, N est le nombre d'Avogadro, h est la constante de Planck.

IV.2.5 Études des isothermes d'adsorption

Adsorption joue un rôle important dans l'inhibition de la corrosion métallique par des inhibiteurs organiques. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour démontrer la performance des inhibiteurs de type adsorbant organiques et ainsi importants pour déterminer les mécanismes de réactions électrochimique organique. L'établissement des isothermes qui décrivent le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion est une partie importante de son étude car ils peuvent fournir des indices importants sur la nature de l'interaction de l'inhibiteur / métal. Trois types de isothermes d'adsorption sont couvrent généralement toutes les données relatives à l'adsorption isothermes. Les isothermes d'adsorption plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Temkin et Frumkin isothermes ayant les relations suivantes entre la surface de recouvrement et la concentration [5-6].

$$\text{Pour Langmuir, } \frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (5)$$

$$\text{Pour Langmuir, } \frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = KC \quad (6)$$

Pour Langmuir, $e^{f\theta} = KC$ (7)

Ou :

θ : est le taux de recouvrement de la surface, C est la concentration de l'inhibiteur dans la solution en (M), k est la constante d'équilibre et f coefficient qui exprime l'interaction entre la molécule adsorbée et l'adsorbant.

Les courbes qui donnent ligne droite seront des isothermes d'adsorption les mieux adaptés. Les valeurs de θ peuvent être calculées à partir des valeurs du pourcentage d'efficacité d'inhibition obtenues à partir de la méthode de perte de poids en utilisant la relation suivante [3]

IV.2.6. Techniques d'analyses de surface

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes, certaines fournissant une information au niveau microscopique (*microscopie électronique à balayage*), d'autres renseignant à l'échelle atomique (*microscopie à force atomique*). Les phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de ségrégation modifient la composition chimique des surfaces, qui diffère alors de celle de la masse. Les nouvelles propriétés de surface qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement d'une pièce face aux agressions chimiques. Ainsi les méthodes de caractérisations chimiques des surfaces (comme la spectroscopie de photoélectrons X) sont souvent indispensables pour étudier les processus de corrosion [4].

Cette technique permet de visualiser la morphologie de la surface de l'acier après son exposition dans 1M d'HCl en présence et absence de 1mmol des inhibiteurs BS1-BS5 pendant 24h d'immersion, pour confirmer les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques utilisées.

IV.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs

respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu (1 μ m) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JOEL-JSM-7001F-Japan. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir une image en contraste chimique. L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie (EDX).

IV.2.8. Microscopie de force atomique

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, etc...), pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...) En AFM, il existe 3 modes d'opération. L'AFM de contact est l'équivalent atomique du profilomètre ou de l'aiguille d'un micro-sillon. La pointe est en contact direct avec l'échantillon, et les forces répulsives en présence sont très fortes. L'AFM mode résonnant force l'ensemble pointe-levier à vibrer à une fréquence proche de sa résonance mécanique. Sous l'influence du gradient vertical des forces d'attraction de Van der Waals, la constante élastique effective de l'oscillation est modifiée et la fréquence de résonance déplacée. Ceci se traduit par une variation d'amplitude. Enfin, le « tapping mode » est un développement récent de l'AFM qui résout les problèmes de risque d'endommagement par la pointe de la surface de l'échantillon et des modifications éventuelles des propriétés de surface. La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité

couramment utilisé est un critère statistique appelé rms représentant l'écart quadratique moyen du profil.

Les études topographiques des surfaces des électrodes ont été effectuées sur un microscope Digital Instrument 3100 en mode tapping.

La surface MS, après exposition à une solution de HCl 1 M en l'absence (ou présence) de 1 mM d'inhibiteur pendant 12 heures, a été examinée par AFM (modèle MPE 3D, Asylum Research, Oxford Instruments).

IV.2.9. Calculs Quantique

Tous les calculs ont été exécutés avec le paquet 09W gaussien par l'intermédiaire de la méthode de DFT avec l'ensemble de base du ** 6-31G [5]. Les paramètres suivants de quantum ont été déterminés : énergie orbitale moléculaire le plus fortement occupée (*de* E_{HOMO}), la plus basse énergie orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), l'espace d'énergie $-du_{HOMO} E_{LUMO} de E$ (ΔE), dureté globale (γ), softnesse globale (σ), électronegativité (χ), la fraction des électrons a transféré $\Delta(n)$ et frais de Mulliken sur les atomes des inhibiteurs synthétisés [6].

$$\chi = -\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}, \quad (9)$$

$$\eta = \frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2}, \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (11)$$

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (12)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{Inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{Inh})}. \quad (13)$$

IV.2.9.1. Descripteurs locaux (indices de Fukui)

La réactivité chimique des différents sites de la molécule a été évaluée par les indices de Fukui, définis par : La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [7] :

$$f_k = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (14)$$

Pour attaque nucléophile

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (15)$$

Pour attaque électrophile

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (16)$$

Où $q_k(N)$, $q_k(N - 1)$ et $q_k(N + 1)$ sont la population électronique de l'atome k dans la molécule neutre, cationique et anionique respectivement [8-9]. La fonction condensée de Fukui est un descripteur de réactivité local et ne peut donc être utilisé que pour comparer les centres atomiques réactifs au sein de la même molécule où indices de mollesse condensée permettant la comparaison de la réactivité entre des atomes similaires de molécules différentes, des indices de mollesse condensés qui peuvent être calculé facilement à partir de la relation entre la fonction de Fukui (f) et la mollesse locale S (r).

Mollesses locales S_k : Les mollesses locales condensées S_k^\pm peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et de la mollesse globale S :

$$S_k^+ = S(q_k(N + 1) - q_k(N)) = S f_k^+ \quad (17)$$

$$S_k^- = S(q_k(N) - q_k(N - 1)) = S f_k^- \quad (18)$$

Quand une molécule accepte des électrons, les électrons tendent à aller au site qui possède la plus grande valeur de f^+ parce que c'est à ce site que la molécule peut stabiliser les électrons additionnels. Par conséquent, une molécule est susceptible de subir l'attaque nucléophile à ce site.

De même, une molécule est susceptible de subir l'attaque électrophile au site possédant la plus grande valeur de f^- , car c'est la région où le déplacement d'électron déstabilise moins la molécule.

Dans l'étude des phénomènes de la corrosion, la théorie DFT et les fonctions de Fukui sont considérés comme des éléments clés dans la compréhension des réactions contrôlées par le transfert de charges.

Comme le montrent Profit et al. [10-11], la fonction B3LYP semble être fiable pour le calcul des indices f (r) et f_k . Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour comprendre le comportement d'adsorption de la molécule sur surface métallique (110) à l'aide du logiciel Material Studio 7. Le métal substrat avec le plan (110) a d'abord été optimisé au minimum d'énergie, puis l'addition de molécule sur la surface du métal Fe (110) et simulée à l'aide du champ de force compass [12-13].

IV.2.10. Simulation moléculaire dynamique

La dynamique moléculaire (MD) consiste à simuler les mouvements des particules (atomes ou molécules) en calculant leurs déplacements au cours du temps à l'aide des lois de

la mécanique classique newtonienne. Cette technique est très largement utilisée pour simuler un certain nombre des propriétés des solides, liquides et gaz : les propriétés thermodynamiques (pression, température, énergie), et les caractéristiques physique (structures, propriétés élastiques,...).

Dans nos simulations, nous avons tout d'abord créé un monocristal parfait de Fe à 0 K, avec des conditions périodiques dans les trois directions de l'espace. Ces systèmes ont des tailles d'environ (25 Å x 25 Å x 60 Å) ce qui donne pour chaque système deux surfaces d'environ 625 Å².

L'interaction entre les inhibiteurs et la surface du fer (Fe) est examinée par simulation MD à l'aide du logiciel Material Studio™ 7 (de Accelrys Inc.) [14]. Ici, nous avons choisi, pour la simulation, la surface Fe (1 1 0) parmi d'autres surfaces optionnelles du Fer [par exemple ; de Fe (1 0 0), Fe (1 1 1), etc.], grâce à sa surface compacte et sa meilleure stabilisation. L'interaction entre la surface du Fe (1 1 0) et les molécules inhibitrices est réalisée dans une boîte de simulation de (32.27 x 32.27 x 70.26) en respectant la limite des conditions périodiques. Une dalle à vide de 50 Å de hauteur est maintenue sur la surface du Fe (1 1 0). Le nombre de couches utilisé dans ce calcul est choisi de manière que la profondeur de la surface soit supérieure au rayon de cutoff. Dans ce cas, treize couches d'atomes de Fer fournissent suffisamment de profondeur pour surmonter les problèmes liés au rayon de cutoff. Pendant le processus de simulation, tous les atomes de Fe en vrac dans la surface du Fe (1 1 0) sont gelés, seuls les inhibiteurs sont autorisés à interagir librement avec la surface métallique. L'interaction des inhibiteurs sur la surface de Fe (1 1 0) est ensuite simulée par potentiels moléculaires optimisés de la phase condensée pour les études de simulation atomique. Les simulations de MD ont été effectuées dans l'ensemble canonique de NVT (à 298K, une étape de temps de 1.0fs, et un temps total de simulation de 500 ps à l'aide du thermostat d'Anderson. Les simulations de MD pour les inhibiteurs ont été élaborées dans la phase gazeuse. En phase aqueuse, 600 molécules d'eau ont été insérées à l'intérieur de la boîte de simulation pour créer un vrai environnement corrosif. L'énergie d'adsorption ($\Delta E_{\text{adsorption}}$) a été calculée en utilisant les équations suivantes [15].

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{molécule}} + E_{\text{surface}} - (E_{\text{molécule}} + E_{\text{surface}}) \quad (19)$$

Où E_T est l'énergie totale des molécules adsorbés et la surface, $E_{\text{molécule}}$ est l'énergie potentielle des molécules de bases de Schiff, E_{surface} est l'énergie de la surface sans l'inhibiteur et ($E_{\text{molécule}} + E_{\text{surface}}$) sont l'énergie potentielle du système de surface de métal sans et avec les molécules adsorbée de de bases de Schiff, respectivement.

IV.3 Résultats et discussion

IV .3.1. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X52 en l'absence et en présence des inhibiteurs (3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPSS) à différentes concentrations permet de présenter les courbes de Tafel d'après la logarithmique des valeurs de la densité de courant en fonction de potentiel (le domaine utilise -100 mv/ ECS a -800 mv/ ECS), pour étudier les effets de l'inhibition de la corrosion des composés bases de Schiff synthétisés sur le comportement électrochimique de l'acier doux dans le HCl 1,0 M. Ces dernières courbes peuvent exprimer les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant (i_{corr}), les pentes anodiques (β_a) et cathodiques (β_c) et le taux d'inhibition (IE) par l'extrapolation, ces valeurs sont représentées dans le Tableau. V.2.

Tableau IV.2. Influence de concentration sur les paramétrés électrochimiques de la corrosion dans 1M HCl en absence et en présence de d'inhibiteurs à 20°C.

Composé	C(M)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (μ A/cm ²)	-bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	$\eta\%$	θ
Blanc	-	-516.3	370.18	58.251	60.38	-	-
2,5-DHDPM	1	-495.9	43.8	62.8	42.0	88.2	0.88
	0.5	-508.6	120.3	64.6	51.7	61.4	0.61
	0.1	-467.0	175.8	57.8	53.8	53.0	0.53
	0.05	-509.5	277.7	80.1	108.5	25.2	0.25
2,3-DHDPM	1	-499.6	82.3	83.1	67.8	78.0	0.78
	0.5	-508.4	143.9	71.7	49.2	61.1	0.61
	0.1	-515.3	205.0	60.7	47.7	44.6	0.45
	0.05	-517.7	290.2	56.3	48.2	21.6	0.22
2,4-DHDPM	1	-504.3	91.4	71.6	60.5	75.3	0.75
	0.5	-514.6	155.8	53.6	53.0	57.9	0.58
	0.1	-514.9	255.9	47.9	62.0	30.9	0.31
	0.05	-516.1	293.2	62.4	51.1	20.8	0.21
2,5-DPS	1	-449.7	25.4	53.8	1,	93.1	0.93
	0,5	-468.8	75.2	53.4	13.7	79.7	0.80
	0,1	-466.2	91.3	46.9	18.4	75.3	0.75
	0,05	-463.3	122.5	13.49	98.0	66.9	0.67
2,5-DPSS	1	-471.7	33.2	75.55	20.5	91.0	0.91
	0,5	-472.1	88.5	12.91	21.9	76.1	0.76
	0,1	-453.4	96.3	8.26	80.9	74.0	0.74
	0,05	-463.3	135.7	13.49	98.0	63.3	0.63

La figure IV.2 montre que la présence des inhibiteurs de bases Schiff a fait diminué à la fois les pentes anodiques et cathodiques avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Généralement, dans les solutions acides, la dissolution du métal est le processus anodique et l'évolution de l'hydrogène ou la réduction de l'oxygène est le principal processus cathodique.

Les données ont révélé que la densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration des bases de Schiff. Les densités de courant de corrosion sont obtenues par l'extrapolation de la droite de Tafel anodiques et cathodiques au potentiel de corrosion correspondant. Stern [16] est le premier à montré que les vitesses de corrosion obtenues par l'extrapolation des droites cathodique et anodique de Tafel correspondent bien à ceux déterminé par l'analyse de la quantité de fer dissous (gravimétrie).

Les courbes courant-potentiel cathodique donnent lieu à des droites parallèles. Les courbes de Tafel cathodiques suggèrent que l'addition de bases de Schiff à la solution d'HCl ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène et la réduction de proton H^+ à la surface de l'acier doux se produit principalement à travers un mécanisme de transfert de charge [17-18]. Tout d'abord, les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de l'acier et bloque tous les sites de réaction disponibles [19–20]. Par conséquent, la surface disponible $(1-\theta)$ pour la réaction des ions H^+ diminue. Donc, le mécanisme de la réaction réel n'est pas affecté, et qu'elle se fasse selon un mécanisme d'activation pure [21-22].

Au cours de la corrosion du fer dans la solution acide, la réaction cathodique est la réduction des protons H^+ à l'hydrogène moléculaire suivant le mécanisme donné ci-dessous :



Pour les courbes de polarisation anodiques, l'effet inhibiteur des bases de Schiff synthétisées sur la réaction de dissolution du métal dépend du potentiel appliqué, comme la montre la figure IV.2 dans la partie anodique. Bien que la vitesse de dissolution du fer diminue progressivement en présence d'inhibiteur à des surtensions anodiques basses en dessous de 0.45 V (vs. ECS), la vitesse de corrosion augmente fortement lorsque le potentiel appliqué est déplacé à des potentiels plus anodiques. Ce potentiel est généralement défini comme le potentiel de désorption [23]. Par conséquent, il est conclu que l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface du métal donne une formation de film, qui confère une bonne protection à l'acier lorsque les surtensions sont faiblement anodiques.

Cependant, ce film perd son efficacité inhibitrice lorsque le potentiel augmente dans les régions anodiques supérieures à -0.45 V (vs. ECS). Le comportement observé pourrait s'expliquer par la dissolution importante du fer, conduisant à la désorption du film inhibiteur

de la surface métallique. Des résultats similaires ont également été rapportés dans la littérature concernant l'inhibition de la corrosion des métaux par la formation d'une couche protectrice inhibitrice à la surface du métal [24–26]. Dans nos études précédentes, nous avons montré que le taux de dissolution et le mécanisme de la réaction anodique en présence d'inhibiteurs changent avec le potentiel appliqué [27,28].

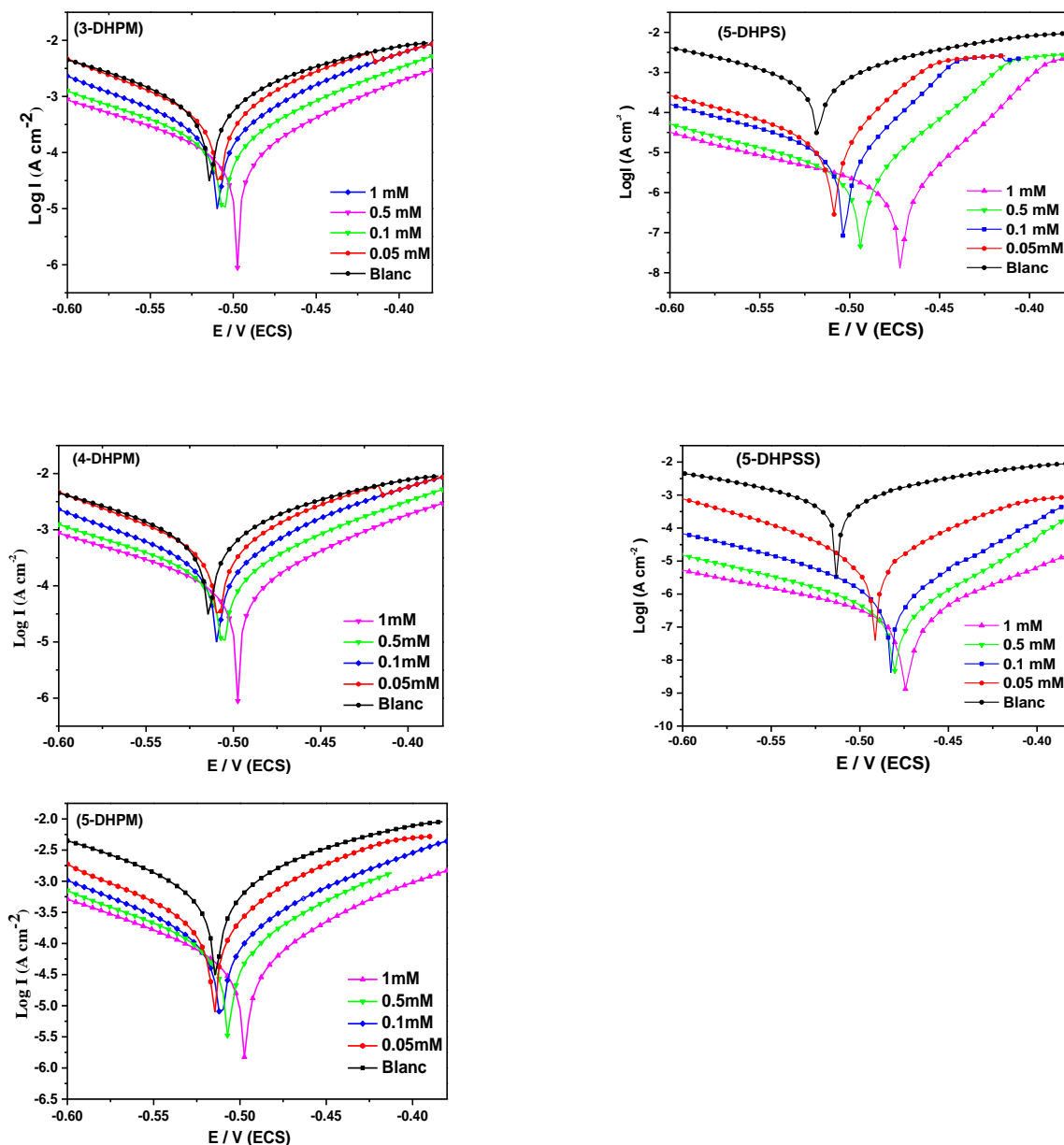
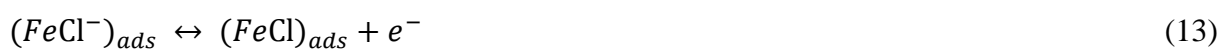


Figure. IV. 2. Courbes de polarisation de l'acier X52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs à 20°C.

La dissolution anodique du fer suit les étapes :



On peut classer un inhibiteur de type cathodique ou anodique si le déplacement en potentiel de corrosion est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion du blanc [22]. En présence de l'imine (base de Schiff), le potentiel de corrosion de l'acier doux s'est déplacé vers les valeurs négatives de moins de 85 mV (par rapport à l'ECS). On peut en déduire que les cinq imines agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec prédominance de la performance cathodique dans le milieu HCl, et qu'ils exercent une influence plus prononcée sur les courbes de polarisation cathodiques par rapport à celle des courbes anodiques.

En raison de la présence de certains sites actifs dans les molécules tels que les noyaux aromatiques, les hétéroatomes, l'inhibiteur agissant comme des inhibiteurs d'adsorption ; capable d'absorbé sur une surface métallique, ces composés contrôlent les réactions anodiques et cathodiques au cours du processus de corrosion, et leur efficacité d'inhibitrice de la corrosion sont directement proportionnelle à la quantité d'inhibiteur adsorbé. Les groupes fonctionnels et la structure des inhibiteurs jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption [19].

Néanmoins, la différence d'efficacité d'inhibition entre les cinq inhibiteurs est due à la différence de structure, apparaître dans la présence de différentes positions du groupement hydroxyle. Ainsi, le type du pont porté par les cinq composés synthétisés, que ce soit le carbone (C) ou bien le soufre (S), est cela fait l'objet de l'étude par simulation de l'effet de la structure sur l'activité anticorrosive au moyen des méthodes de calcul de la chimie quantique.

IV.3.1.1. Effet de la concentration

L'examen du tableau IV.2 révèle que les valeurs de la densité de courant de corrosion de l'acier X52 dans les solutions inhibitrices sont inférieures à celles de la solution corrosive, et que l'efficacité inhibitrice (EI (%)) augmente fortement avec la concentration croissante de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 78.00 %, 75.3 %, 88.2 %, 93.1 % et 91.0 % à 10^{-3} M pour les composés 3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPMSS, respectivement. Ainsi, on voit clairement que le potentiel de corrosion se déplace vers les potentiels anodiques (plus nobles) pour les cinq (05) composés bases de Schiff testés.

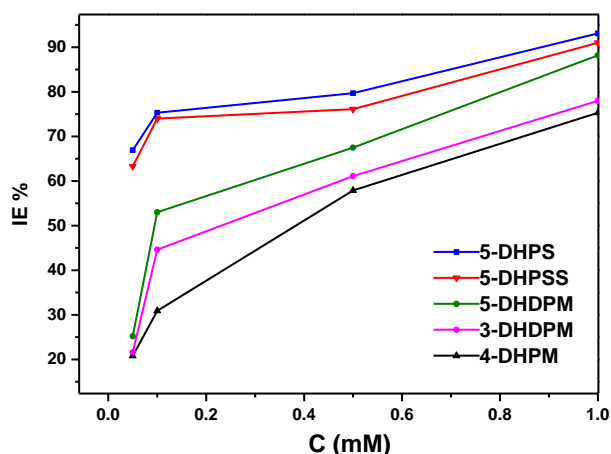


Figure. IV. 3 : variation de l'activité inhibitrice en fonction de concentration d'inhibiteurs.

Il apparaît, cependant, que l'inhibiteur **5-DHBS** (avec un pont soufré) possède un pouvoir inhibiteur de 93.1 % plus important que les autres composés à la concentration maximale de 1mM. En effet, le composé **5-DHBM** (avec un pont méthane) a présenté une efficacité maximale de 88.2 % par rapport aux deux autres composés appartenant à la même série portent le pont (méthane) **3-DHPM** et **4-DHPM**. Il est clair, d'après les résultats obtenus, que le pont soufré et bisoufré présentent les meilleures performances d'inhibition que les molécules portent le pont méthane.

IV.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de pointe pour l'étude des mécanismes de corrosion et des phénomènes d'adsorption. Le comportement corrosif de l'acier X52 dans l'HCl 1M a été étudié par EIS à 20°C en absence et présence de bases de Schiff dans la gamme 1- 0.005 mM. Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [29,30], généralement due 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 des couches poreuses [31,32]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [33,35].

Les diagrammes d'impédance pour les courbes de Nyquist sont analysés par ajustement pour obtenir le modèle de circuit équivalent représenté sur la Figure IV.4. La courbe de Nyquist contient des demi-cercles aplatis avec un centre sous l'axe des réels. Il est clair à partir des figures, que le diagramme de Nyquist de la solution acide donne un demi-cercle légèrement

aplaté et seule la constante de temps en format Bode. Cela indique que la corrosion de l'acier en l'absence d'inhibiteur et principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [36-37].

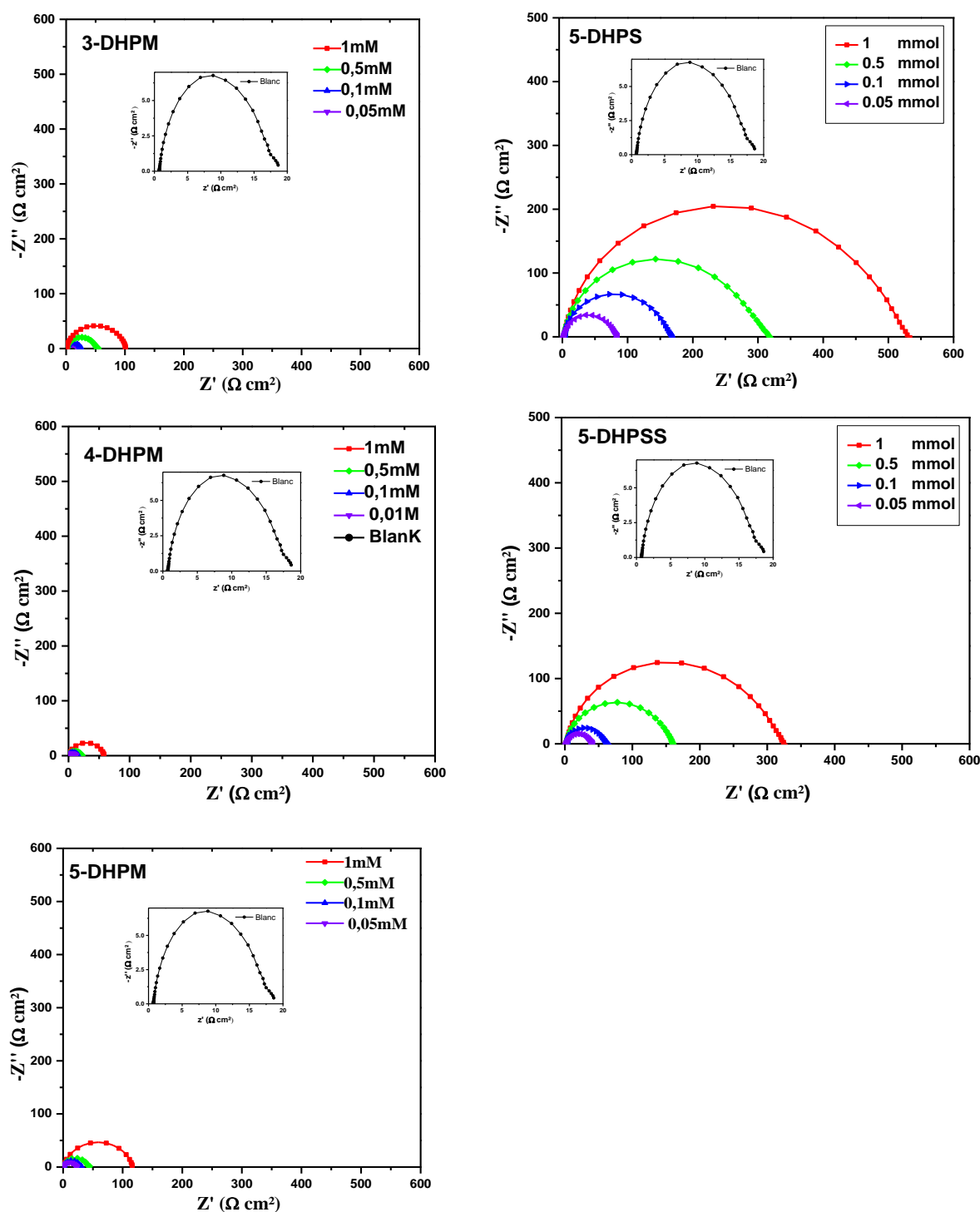


Figure. IV.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier X52 dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs à 20°C.

Dans l'évaluation de la courbe de Nyquist, la différence d'impédance réelle à des basses et hautes fréquences est généralement considérée comme une résistance de transfert de charge.

La résistance de transfert de charge doit être correspondante à la résistance entre le métal et l'OHP (Outer Helmholtz Plane). La contribution de toutes les résistances correspond au métal/solution interface, c-à-dire, la résistance (ECR), la résistance de la couche de diffusion (R_d), la résistance d'accumulation (R_a), la résistance du film (R_f) de transfert de charge, etc. doit être pris en compte. Par conséquent, dans cette étude, la différence en impédance réelle à des basses et hautes fréquences est considérée comme résistance de polarisation (R_p) [38-40].

L'ajout des deux inhibiteurs à la solution agressive entraîne une modification dans les diagrammes de l'impédance à la fois de la forme et de taille, avec un demi-cercle aplati dans la partie de haute fréquence du spectre. Comme on le voit d'après les Figures IV.4. Les données du tableau IV.3 montrent que la présence d'inhibiteurs dans le milieu acide conduit à l'augmentation de la charge transférée et la résistance et la réduction de la capacité de double couche. La diminution de la valeur de CPE, qui est normalement le résultat d'une diminution de la constante diélectrique et / ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche, est due à l'adsorption de l'inhibiteur sur l'interface du métal / électrolyte. L'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de l'électrode diminue sa capacité électrique et ils déplacent les molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur la surface. La formation de l'inhibiteur sur la surface du film de l'acier doux assure une propre protection considérable pour l'acier doux contre la corrosion. Ce film réduit la surface active exposée au milieu corrosif et retarde le dégagement d'hydrogène et la dissolution du fer [41].

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et la capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de l'élément de constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par Z_{CPE} est décrit par des expressions [42] :

$$Z_{CPE} = Y^{-1} \omega^{-n} (j\omega)^{-n} \quad (16)$$

$$C_{dl} = Y \omega^{n-1} \sin(n(\pi/2)) \quad (17)$$

Où :

Q est un coefficient de proportionnalité, n est lié au déphasage et ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$, f_{max} est la fréquence maximale). L'équation ci-dessus (16) fournit des informations au sujet du degré de non idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal si $n = 1$ et d'un CPE lorsque $n < 1$ [43].

Les valeurs de Q et n sont déterminées par «REGRESSION» de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié en utilisant le logiciel Z-view.

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des composés bases de Schiff (5-DHPS) est représenté sur la figure IV.5.

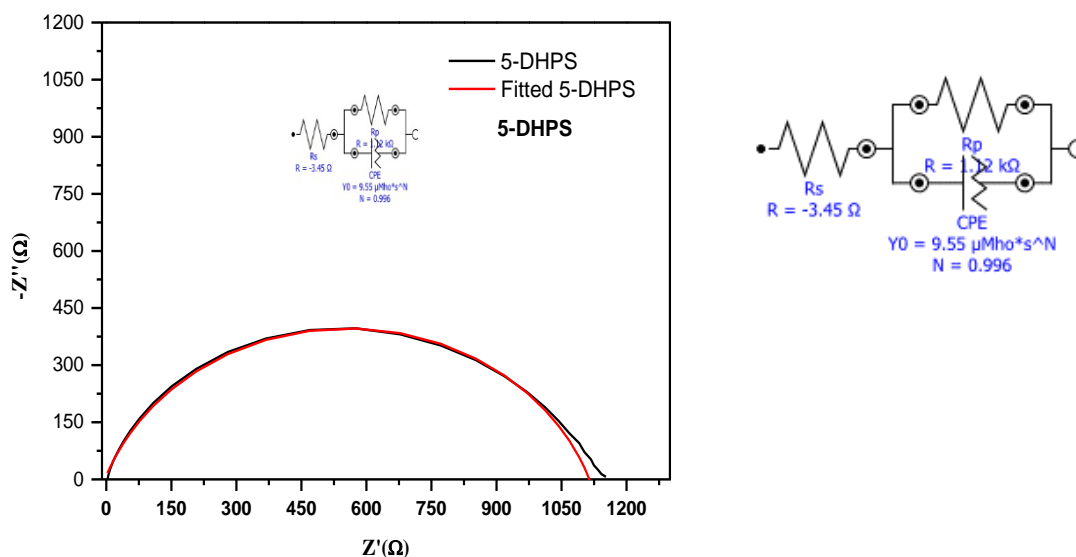


Figure. IV.5. Circuit équivalent à interface électrochimique : Acier /HCl 1M + 5-DHPS, 1 mM à 20°C.

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'une capacité de la double couche (C_{dl}) [44-46], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}). Où sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion avant et après addition d'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice, pour différentes concentrations de cinq inhibiteurs pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques de l'acier X52 dans HCl 1 M, avant et après l'addition de différentes concentrations d'inhibiteurs à 20 °C.

Composés	C(mM)	R _p (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF)	R _s (Ω.cm ²)	EI(%)
Blanc	-	15,88	67.2	1.4	
2,5-DHDPM	1	114,1	24.7	1.2	86.02
	0.5	34,2	34.6	1.7	53.29
	0.1	28,5	46.4	1.4	44.28
	0.05	21,2	59.6	1.3	25.09
2,3-DHDPM	1	101,2	23.6	1.2	84.31
	0.5	50,7	28.7	1.4	68.68
	0.1	23,4	37.9	1.2	32.14
	0.05	18,9	43.2	1.6	15.98
2,4-DHDPM	1	65,1	20.3	1.9	75.61
	0.5	40,3	30.0	1.6	60.60
	0.1	19,7	43.3	1.7	19.39
	0.05	18,1	44.4	1.4	12.27
2,5-DPS	1	827.2	124.7	1.2	98.08
	0.5	405.85	98.6	1.4	96.09
	0.1	136.8	66.4	1.2	88.39
	0.05		32.6	1.6	78.83
2,5-DPSS	1	516.73	91.0	1.2	96.93
	0.5	322.22	78.6	1.4	95.07
	0.1	123.43	58.1	1.2	87.13
	0.05	62.675	15.8	1.6	74.66

La Fig. V.6 montre le tracé d'impédance de ($\log Z$ vs $\log f(\text{Hz})$) en Format Bode pour l'acier en absence et en présence des bases de Schiff dans la gamme de concentration de 1 à 0.05 mM dans HCl 1 M à 303 K. D'après la figure V.6, on constate que, dans la région de haute fréquence, le $\log Z$ tend à être très bas. C'est une réponse de caractère résistant et les valeurs de module d'impédance de Z correspondant à la résistance de la solution. La région des moyennes fréquences est due aux comportements caractéristiques capacitifs. Une réponse capacitive idéale serait entraînée une pente de 1. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode [47–50].

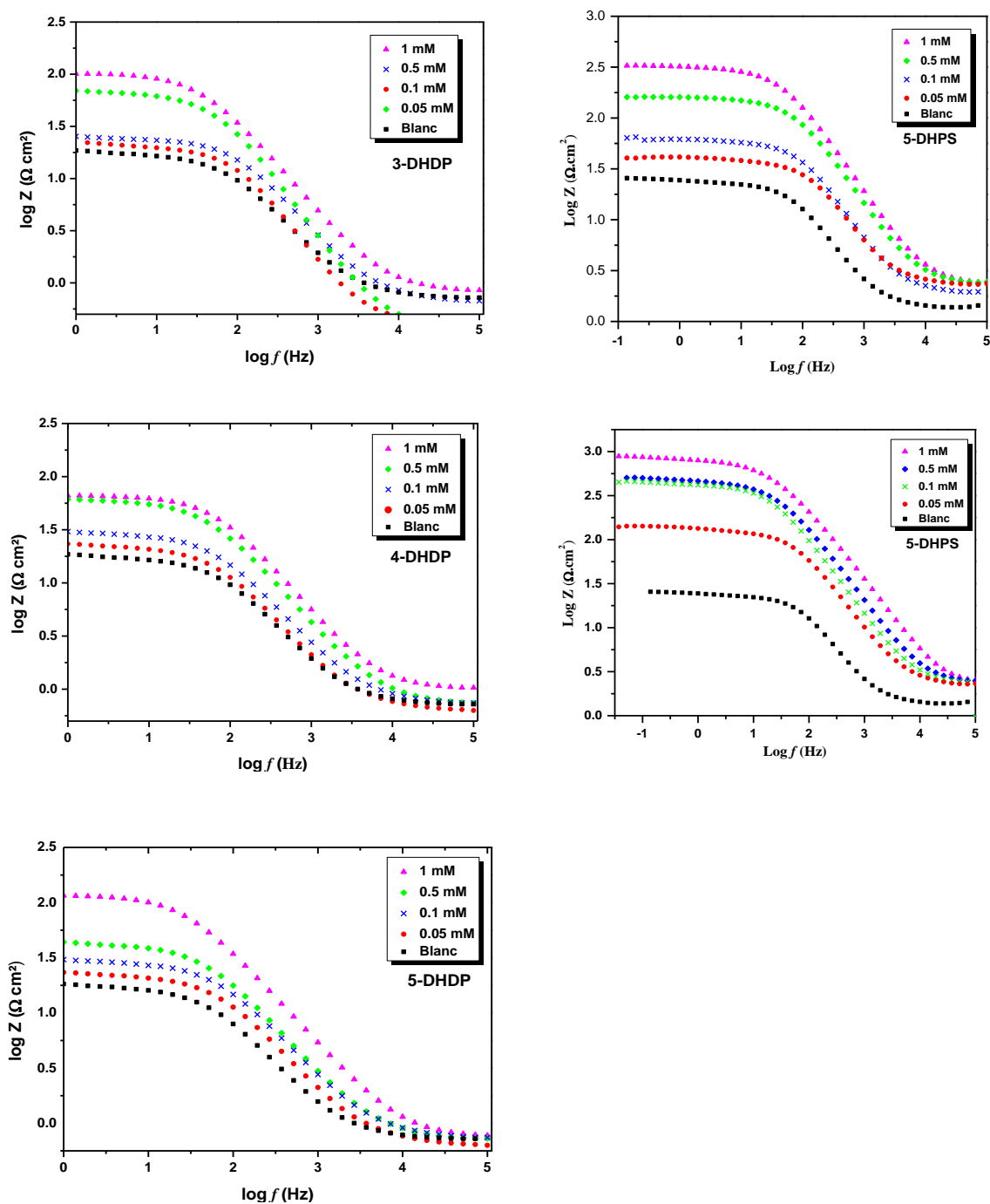


Figure. IV.6. Diagrammes de Bode (Module) pour les cinq inhibiteurs de différentes concentrations à 20°C.

IV.3.3. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné [51-53]. Nous avons effectué une étude à différentes températures (20°-50°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique.

La température a une influence considérable sur la vitesse de corrosion. Généralement, dans milieu acide, la vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec la température en raison de la diminution du dégagement d'hydrogène [54].

L'efficacité inhibitrice EI (%) pour les cinq composés atteint son maximum à 303 K et diminue progressivement lorsque la température augmente figure IV.7. Les résultats montrent que les inhibiteurs étudiés sont plus efficaces à basse température qu'à haute température, ce qui est dû à l'interaction physique faible. À température plus élevée, comme le processus d'adsorption et de désorption se produise avec peu de temps, la surface métallique sera exposée à un environnement acide pendant une période plus longue. Cela entraîne une diminution d'EI (%) à une température plus élevée.

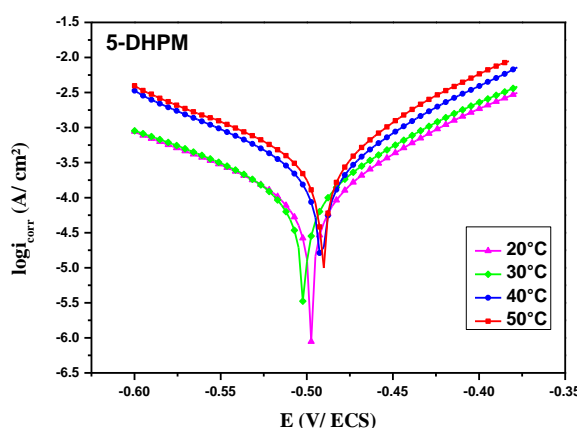


Figure. IV.7 Courbe de polarisation de l'acier X52 dans l'HCl en absence et en présence de l'inhibiteur 5-DPM dans la gamme de température de 20°C-50 °C.

Le tableau V.3 regroupent les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}) déterminé par un durée d'immersion 30 min, dans un solution d'HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur à différent température, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion (θ_{corr}) de ces composés avec leur concentration.

Tableau IV.4. Effet de température sur les paramètres électrochimiques de la corrosion dans 1.0 M HCl en absence et présence de 10^{-3} M d'inhibiteurs.

	T (°C)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{Cm}^2$)	E_{corr} (V/ECS)	bc (V/dec)	ba (V/dec)	$\theta_{i_{corr}}$ (%)
Blanc	20	841	-0.513	0.09	0.140	-
	30	1763	-0.520	0.07	0.133	-
	40	5101	-0.456	0.13	0.115	-
	50	13364	-0.469	0.12	0.111	-
	20	111	-0.501	0.105	0.073	86
3-DHPM	30	164.93	-0.494	0.107	0.074	80
	40	265.24	-0.489	0.109	0.076	68
	50	477.5	-0.511	0.114	0.069	43
	20	182.81	-0.526	0.079	0.126	78
4-DHPM	30	261.4	-0.517	0.084	0.112	70
	40	344.1	-0.511	0.087	0.141	59
	50	517.37	-0.504	0.096	0.194	38
5-DHPM	20	114.67	-0.501	0.128	0.084	86
	30	141.18	-0.503	0.124	0.089	74
	40	267.5	-0.495	0.100	0.076	63
	50	372.2	-0.493	0.109	0.073	47
5-DHPS	20	37	-0.479	0.079	0.025	96
	30	92	-0.503	0.110	0.011	92
	40	133	-0.501	0.106	0.008	90
	50	288	-0.486	0.087	0.003	91
5-DHPSS	20	73	-0.486	0.058	0.015	98
	30	131	-0.491	0.058	0.095	88
	40	213	-0.505	0.052	0.088	84
	50	616	-0.479	0.037	0.045	80

D'après Le tableau IV.4, on constate que (i_{corr}) croît avec l'augmentation de température, et par conséquent, la diminution de l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) déplace globalement vers les valeurs positives en l'absence d'inhibiteur et vers les valeurs négatives en sa présence. Les valeurs des pentes anodiques ($\beta\alpha$) et cathodiques (βc)

sont augmentées dans les différentes températures dans la solution HCl 1M en absence et en présence des cinq inhibiteurs.

IV.3.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption est l'un des facteurs critiques qui déterminent la performance d'un inhibiteur de corrosion des métaux. L'étude de l'isotherme d'adsorption nous aide à comprendre le type d'interaction entre les inhibiteurs et la surface du métal. L'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier s'accompagnent d'une désorption de solvant molécules (H₂O). Ainsi, l'adsorption d'inhibiteurs organiques en milieu aqueux peut être expliqué comme un processus quasi-substitutionnel entre les inhibiteurs organiques dans la phase aqueuse et les molécules d'eau sur la surface de l'électrode [55].

L'adsorption d'un composé chimique peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimie-sorption, ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge de métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyse.

IV.3.4.1. Adsorption physique

Adsorption physique est due aux forces de Van Der Walls qui sont des forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée.

IV.3.4.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité plus importante de l'inhibiteur, il fait intervenir un transfert entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice ce qui engendre la formation d'une liaison chimique stable. La chimie-sorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal c'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation

En effet, les atomes fonctionnels ont tendance à former de la liaison avec le métal en donnant facilement des électrons. L'efficacité d'un inhibiteur varie d'une série de molécules organique à l'autre, par leurs hétéroatomes présentant dans la structure de la molécule. Par conséquent, L'efficacité de l'adsorption de l'inhibiteur augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. L'efficacité d'inhibiteurs augmente dans l'ordre suivant : O < N < S < Se < P.

Différents auteurs utilisent les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs bases de Schiff [56-57]. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

$$\text{Langmuir: } C / \theta = 1/K_{\text{ads}} + C \quad (18)$$

$$\text{Temkin: } \theta = 1/\alpha \log K_{\text{ads}} C \quad (19)$$

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log K_{\text{ads}} + \alpha \log C \quad (20)$$

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption, est reliée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) par la relation [58]:

$$\Delta G_{\text{ads}} = - RT (\ln K_{\text{ads}} C_s). \quad (21)$$

R : est la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : est la température en Kelvin (K).

C_s : est la concentration de l'eau en solution (55.55 molL^{-1}).

Afin de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion, le comportement d'adsorption de l'adsorbat organique sur la surface métallique doit être connu. Le degré de couverture en surface (θ) a été évalué à partir des résultats de mesure de comportement électrochimique de l'acier doux dans la solution agressive d'HCl 1 M en présence et en l'absence des cinq bases de Schiff effectuée à $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Les valeurs du recouvrement de surface (θ) pour les cinq bases de Schiff sont données dans le tableau V.2. Les données ont été testées graphiquement en s'adaptant à divers isothermes comme les isothermes de Langmuir, Frumkin et Temkin. Le Frumkin et L'isotherme Temkin n'a pas donné une description satisfaisante du comportement d'adsorption expérimental. Parmi les trois isothermes évaluées, l'isotherme de Langmuir semble fournir la meilleure description du comportement de l'absorption de bases Schiff testées. D'après la figure V.8 ; On remarque que le tracé de $C/\theta=f(\theta)$ est une ligne droite qui indique que l'adsorption de ses inhibiteurs sur l'acier X52 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les courbes d'isothermes de Langmuir de 3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPSS sont illustrées dans la figure V.8.

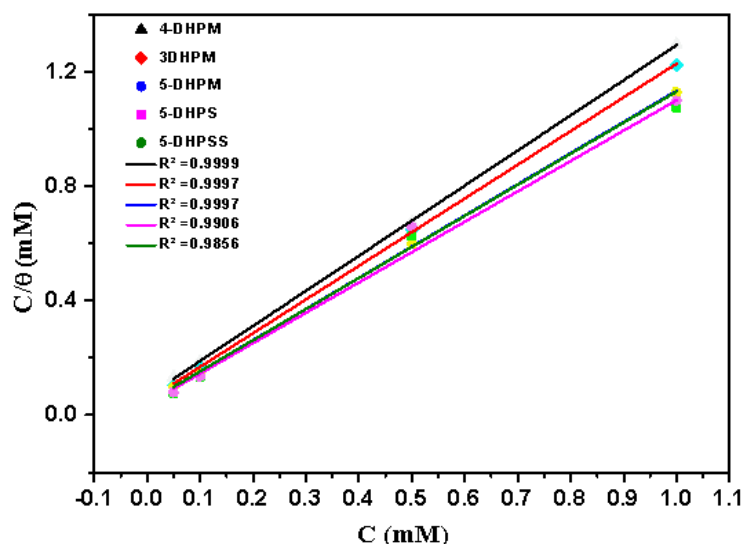


Figure. IV.8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de bases de Schiff testés à 30°C.

IV.3.5. Thermodynamique d'adsorption

Les valeurs du coefficient d'adsorption sont élevées et varient de 15062.50 à 25529.74 L.mol⁻¹, ces grandes valeurs du coefficient d'adsorption sont caractéristiques d'une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. On constate de plus, que ces coefficients augmentent lorsque la température diminue. Ce résultat montre que les interactions entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodiques, et la surface de l'inhibiteur s'adsorbent donc de plus en plus forte, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la diminution de la température.

Tableau IV.5 : des paramètres d'activation de l'acier X52 1M d'HCl de l'absence et présence des inhibiteurs.

.	K_{ads} (M ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Blank		
3-DHPM	19630.93	-34.97
4-DHPM	15062.50	-34.31
5-DHPM	22386.38	-35.30
5-DHPS	25529.74	-36.63
5-DHPS	22558.08	-35.32

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Rappelons que les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions

électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [59,60]. Les valeurs absolues de ΔG°_{ads} calculées (tableau IV.5) des composés 3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPSS sont respectivement -34.97, -34.31, -35.30, -36.63 et -35.32 kJ.mol⁻¹, et ils sont plus proche de 40 kJ/ mol⁻¹ qu'à 20 kJ/ mol⁻¹. Le composé 5-DHPS possède la plus basse valeur de ΔG°_{ads} montrant une forte adsorption sur la surface de l'acier.

IV.3.5.1. Energie d'activation apparente

Nombreux auteurs [61-64] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion $\ln i_{corr}$ est une fonction linéaire de l'inverse de la température (1000/T) :

$$\ln(i_{corr}) = -E_a/RT + \ln k \quad (22)$$

Dans cette relation E_a représente l'énergie d'activation apparente, k le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius, R constante de gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T température en Kelvin. Procéder au tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion à différentes température en fonction de l'inverse de la température absolue T .

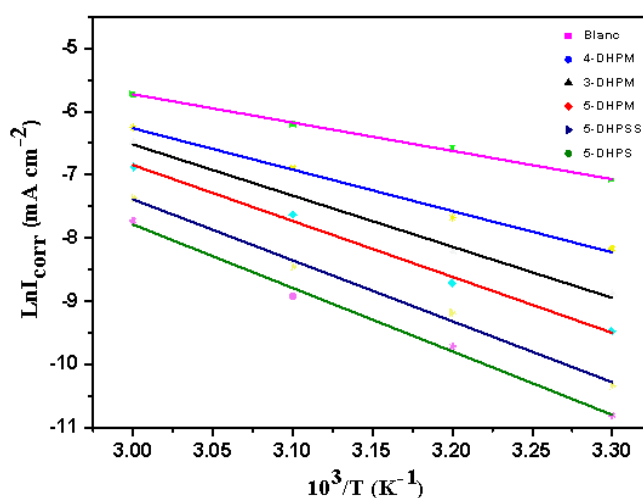


Figure. IV.9. Courbe d'Arrhenius de $\ln(i_{corr}) = f(1000/T)$ pour l'acier X52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10⁻³ M d'inhibiteurs.

Les énergies d'activation E_a pour la corrosion de l'acier doux dans l'HCl 1M dans la présence et absence des solutions des inhibiteurs à 1 mM sont calculées à l'aide de l'équation d'Arrhenius. Les valeurs logarithmiques des vitesses de corrosion obtenus à des températures

de 30 °C - 50 °C pour le blanc et 1 mM de 3-DHPM, 4-DHPM , 5-DHPM , 5-DHPS et 5-DHPSS sont tracés contre $1000 / T$. les énergies d'activation sont calculés à travers la pente des graphes d'Arrhenius. Les courbes d'Arrhenius du blanc et 1 mM des inhibiteurs testés sont illustrés dans la figure V.9. Les valeurs de l'énergie d'activation pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et en présence des inhibiteurs à 1 mM sont données dans Le tableau V.6

Tableau IV.6 : des paramètres d'activation de l'acier X52 1M d'HCl de l'absence et présence des inhibiteurs tests.

.	$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
Blanc	37.25	6.48	-175.34
3-DHPM	67.34	14.96	-152.14
4-DHPM	54.45	11.22	-162.45
5-DHPM	79.81	18.62	-141.42
5-DHPS	83.48	56.51	-92.86
5-DHPSS	80.23	44.08	-102.17

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) ou en présence ($E_{a_{inh}}$) de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. En 1965, Radovici [65] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes). Gomma rappelle que pour Machu, les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces [66].
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Par ailleurs, et selon l'équation d'Arrhenius, des valeurs basses du facteur pré exponentiel A et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent un abaissement de taux de corrosion. Dans la présente étude, l'énergie d'activation suit l'ordre suivant $E_a(5\text{-DHPS}) > E_a(5\text{-DHPSS}) > E_a(5\text{-DHPM}) > E_a(3\text{-DHPM}) > E_a(4\text{-DHPM})$.

On constate que les valeurs E_a pour les systèmes inhibés sont supérieures à la valeur d' E_a pour les systèmes non inhibés, qui proposent la conclusion que l'adsorption physique intervient dans la première étape, explique la nature des interactions moléculaires organiques. D'autre part, les valeurs plus élevées de l'énergie d'activation obtenue malgré les valeurs E_a plus faibles de la physisorption (30-50 kJmol⁻¹) mai peut être due à une adsorption compétitive de l'eau dont le retrait de la surface nécessite un peu plus d'énergie d'activation [67,68]. L'enthalpie de dissolution pour chaque température déterminée à partir de la relation suivante : $\Delta H = E_a - (RT)$ Avec ΔH est calculé à 10⁻³ M à des différentes températures.

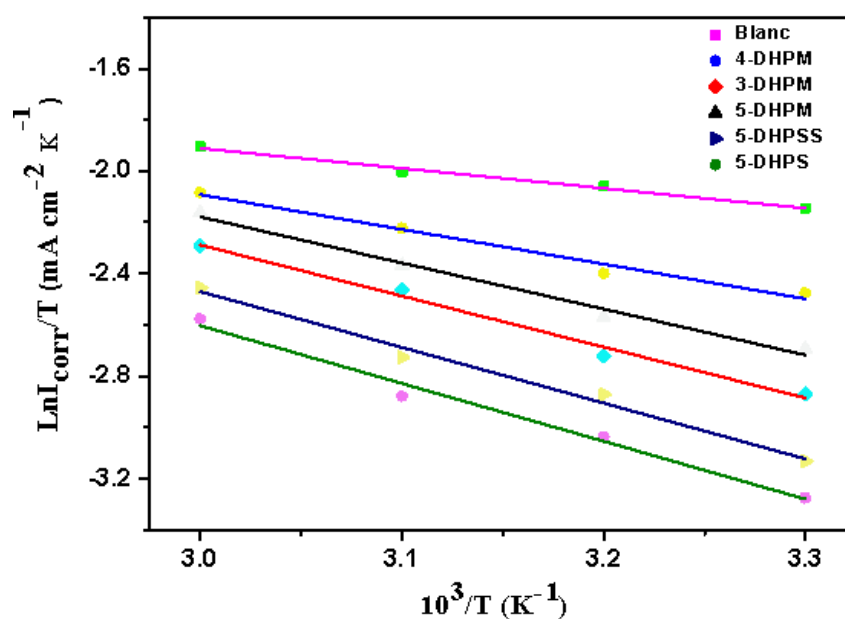


Figure. IV.10. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X52 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différents concentrations d'inhibiteurs.

En plus, la valeur (ΔH°_{ads}) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [69], alors qu'un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer une physisorption et/ou une chimisorption [70-72]. Dans notre cas, la valeur absolue de ΔH°_{ads} trouvé est positive, ces valeurs confirment le caractère endothermique et chimisorption sur la surface de l'acier.

Une valeur élevée et négative de ΔS_a^* indique que la formation du complexe activé est une étape associative plutôt dissociative. L'entropie de l'activation dans le total est la somme algébrique de l'adsorption de molécules organiques (soluté), ce qui entraîne une diminution de l'entropie et désorption des molécules d'eau (solvant), ce qui entraîne l'augmentation de l'entropie [73]. L'adsorption d'inhibiteurs organiques en phase aqueuse sur la surface du métal

peut être considéré comme un processus quasi-substitutionnel entre les molécules organiques en phase aqueuse et les molécules d'eau à la surface du métal [74,75]. En passant de réactif à l'état complexe activé, l'entropie d'activation change en raison de la complexité d'adsorption et de désorption entre les bases de Schiff et les molécules d'eau sur le métal surface.

Les valeurs de ΔS°_{ads} obtenues dans la présente étude sont élevées et positives. En effet, en solution aqueuse, l'adsorption à l'interface métal/ solution, de molécules organiques venant de la solution $(Inh)_{sol}$, est généralement accompagnée de la désorption de molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique $(H_2O)_{ads}$. Cette adsorption est donc considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle [76,77] comme le Montre la réaction suivante :



x étant le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur. Les valeurs positives de l'entropie d'adsorption sont ainsi attribuées à une augmentation du désordre qui est dû à la désorption de plusieurs molécules d'eau de la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [78-80]. D'autres auteurs ont attribué ces valeurs positives de ΔS°_{ads} au processus d'adsorption substitutionnelle qui peut être due à l'augmentation de l'entropie du solvant et à une entropie plus positive (plus grande en valeur absolue) de désorption des molécules d'eau par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur [81-83]. De la même façon, les valeurs positives de ΔH°_{ads} liées à l'adsorption substitutionnelle peuvent être attribuées à une enthalpie plus positive de désorption des molécules d'eau par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur [84].

IV.3.6. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)

La technique MEB a été utilisée pour caractériser et identifier la surface de l'acier doux en l'absence et en présence des inhibiteurs. **Figure IV.11. (a)** représente la morphologie de l'échantillon X52 avant l'immersion dans la solution d'HCl 1 M, **Figure IV. (11b)** représente la surface de l'acier doux nu après l'immersion dans la solution acide. La Figure V .11(c-d) représente les images d'acier doux en présence d'une concentration optimale d'inhibiteurs. On peut observer à partir de La figure V. (11a) que la surface de l'acier doux est très lisse et ne présente aucune corrosion. Contrairement à La figure V. (11b) qui montre une surface rugueuse et hautement poreuse résultant de l'attaque de corrosion. Alors qu'en présence des bases de Schiff comme il est représenté sur La figure V.11(c-d), l'échantillon est beaucoup moins endommagé et qu'il a une surface lisse en raison de la formation d'une couche protectrice par

ces composés. Cela indique que l'inhibition de la corrosion empêche la dissolution du fer et, en réduisant le taux de corrosion de l'acier doux dans la solution de 1 M HCl.

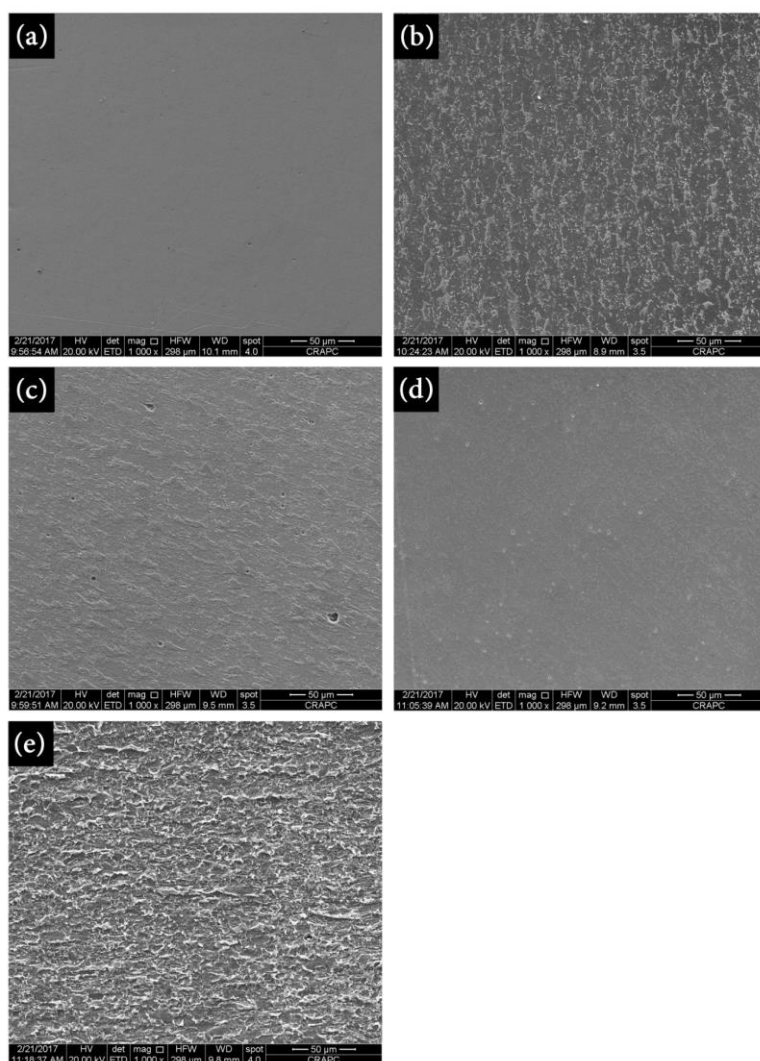


Figure V.11. Images MEB de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); 1mM 3-DHPM + 1,0 M HCl (c); 1mM 4-DHPM + 1,0 M HCl (d) 1mM 5-DHPM après 24 h d'immersion à 20 ° C.

IV.3.7. L'analyse du profil EDX

L'analyse du profil EDX a été effectuée afin d'identifier la composition des espèces formées sur la surface métallique dans l'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et la présence de SB. **Figure IV.12 (a)** exhibe le spectre EDX pour l'échantillon d'acier doux abrasé montrant les pics caractéristiques des éléments constituant l'échantillon de l'acier doux. Après avoir exposé l'échantillon d'acier doux dans une solution d'HCl 1 M pendant 24h. L'analyse EDX de la surface d'acier doux en milieu acide a montré que le film de surface contient principalement du Fe avec de faibles pourcentages de C, O et Cl. Cela indique que le fer se corrode lors de la formation d'oxyde de fer ou de chlorures de fer **Fig. IV.12(b)**. Cependant, en présence de bases de Schiff, le spectre EDX présente des pics supplémentaires d'azote et d'oxygène des espèces

inhibiteur adsorbées, comme indiqué dans La **figure IV.12(c-e)**. Ces lignes supplémentaires sont dues à la présence de l'azote et de l'oxygène de l'espèce inhibiteur adsorbé, ce qu'il confirme que les molécules bases de Schiff étaient fortement adsorbées sur la surface d'acier doux, formant un film protecteur contre la corrosion.

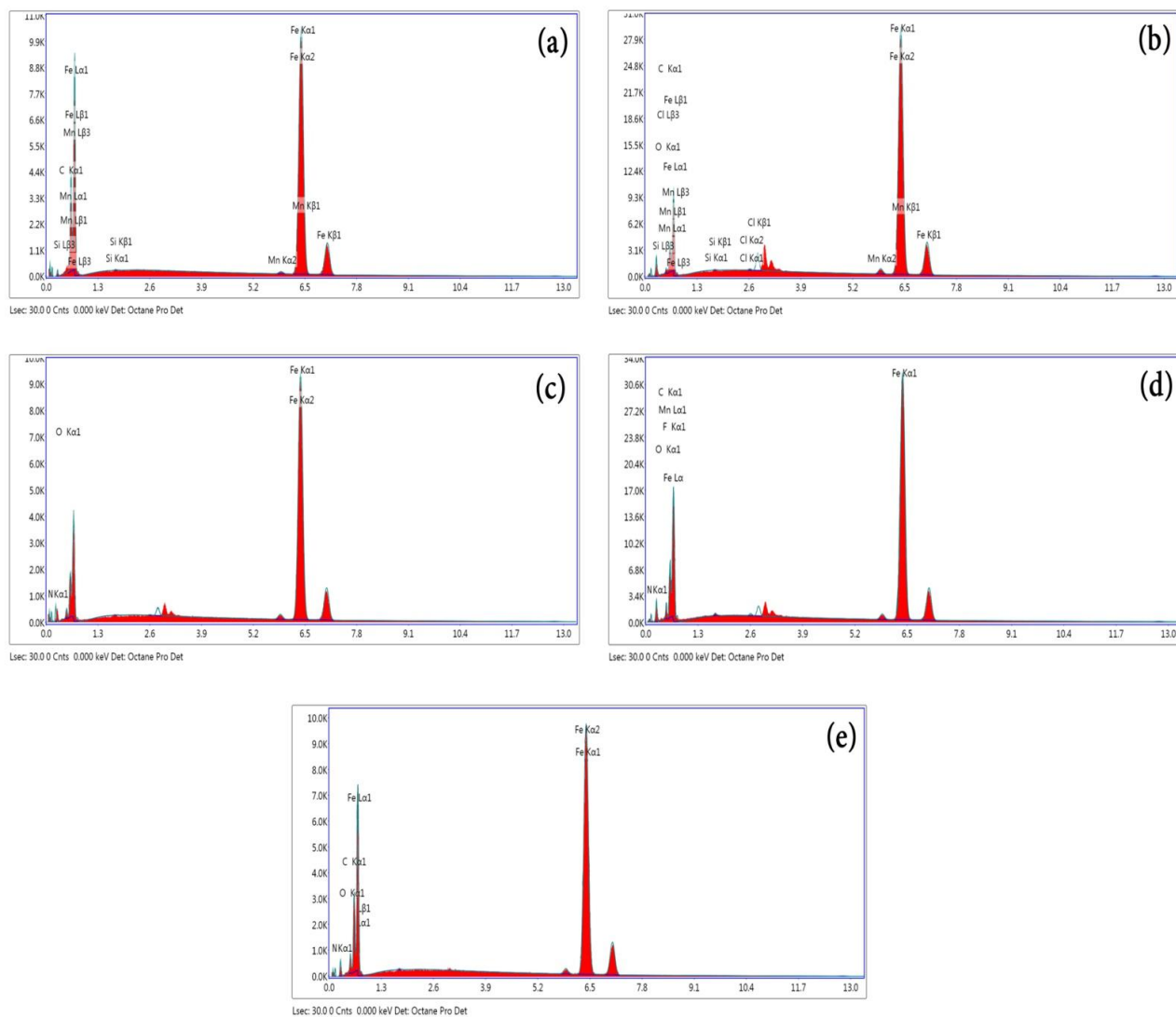


Figure V.12. Spectres EDX de MS (a), MS dans HCl 1 M (b), MS dans HCl 1 M avec 3-DHPM (c), 4-DHPM (d) avec 5-DHPM (e) à 1 mM.

IV.3.8. Études de microscopie à force atomique

La Microscopie de Force Atomique est une technique puissante pour la caractérisation des nanostructures [85-87]. Les images AFM tridimensionnelles de la surface en acier traitées avec HCl 1 M sont représentées sur La **figure IV.13**.

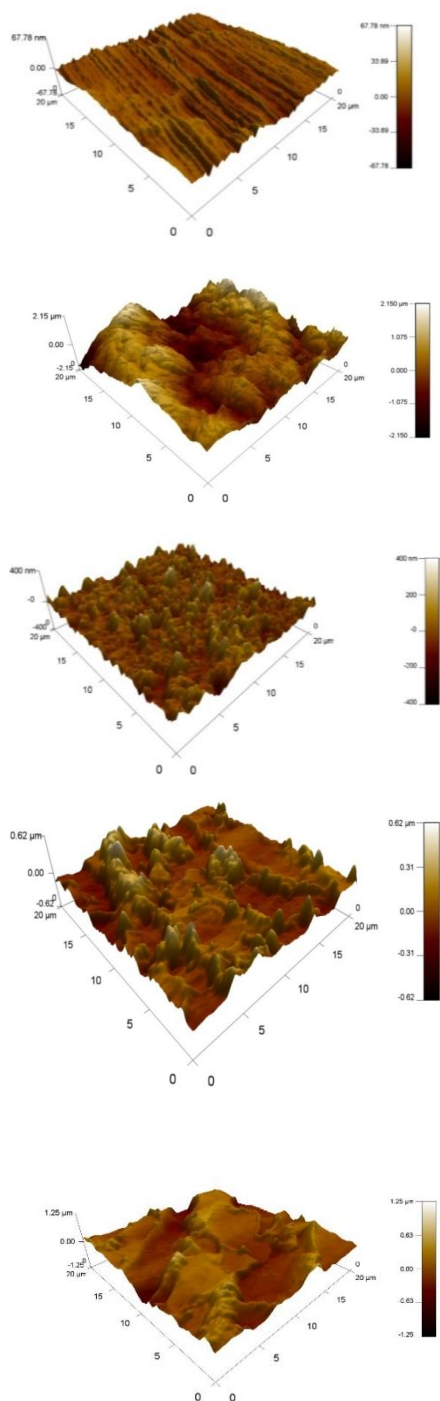


Figure IV.13 . Images tridimensionnelles AFM de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); 1 mM MS dans HCl 1 M avec **BS1** (c); 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec **BS2** (d) 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec **BS3** (d) ; après 24 h d'immersion à 20°C.

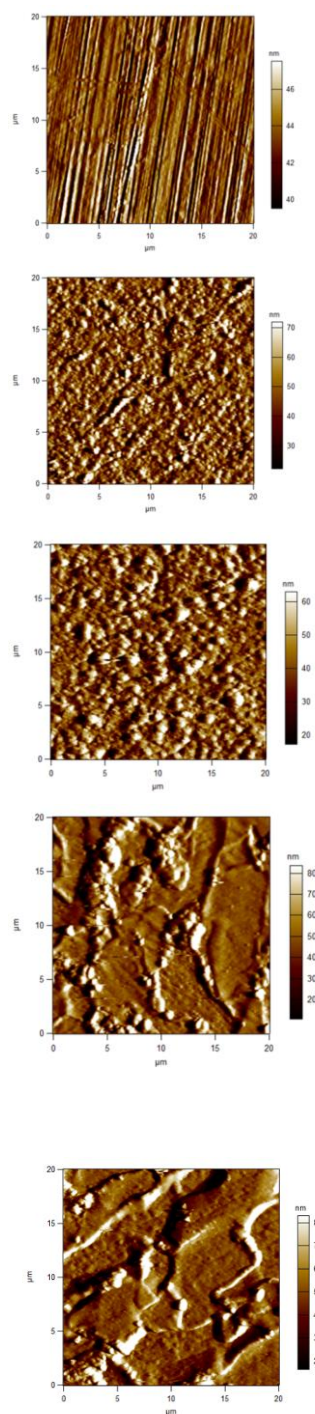


Figure IV.14. Images bidimensionnelles AFM de la surface X52: avant l'immersion (a); Après immersion dans du HCl 1,0 M (b); dans HCl 1 M avec **BS1** (c); 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec **BS2** (d) 10 à 3 M de MS dans HCl 1 M avec **BS3** (d) ; après 24 h d'immersion à 20°C.

Comme le montre La **figure IV.13(a)**, la corrosion de l'acier doux, en l'absence d'inhibiteur, expose une surface irrégulière, indiquant que la surface de l'acier est fortement corrodée. La rugosité moyenne (R_a) d'acier doux dans une solution de HCl 1 M sans inhibiteur a été calculée

avec une valeur de 584,1 nm. Cependant, en présence des inhibiteurs **Figure IV13. (b-d)**, il semblerait uniforme à une concentration de 1 mM d'inhibiteurs testés. La lecture des surfaces en matière de rugosité fait ressortir que la valeur de Ra pour les cinq composés a diminué dans la plage de 49,8 à 104,8 nm, ce qui a contribué à diminuer les endommagements, et cela peut s'expliquer par la génération d'une couche d'inhibitrice sur la surface de l'acier doux.

VI.4. Relation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont démontré leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [88-90]. Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés azométhines 3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPSS afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI(%)).

Les descripteurs quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09 [91], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Théorie de la densité fonctionnelle) on utilisant la fonction B3LYP avec la base 6-31G (d,p) [92-93].

IV.4.1 Orbitales moléculaire frontières HOMO et LUMO

La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) décrivent l'interaction E_{HOMO}/E_{LUMO} . Le premier chimiste qui a met en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [94]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [95,96]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales

moléculaires sont vides. Des valeurs élevées d' E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap) ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [97,98]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [99-101]. Les paramètres Quantiques tels que : E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE et μ ont été calculés pour différents inhibiteurs et sont regroupés dans le **tableau IV.7**.

Tableau. IV.7. Les paramètres quantiques calculés pour les cinq inhibiteurs.

Inhibiteur	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	β	γ	s	ΔN	μ
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV ⁻¹)		(Debye)
3-DHDPM	-5.4	-1.35	4.05	3.37	2.02	0.49	0.89	5.2
4-DHDPM	-5.28	-1.21	4.07	3.24	2.03	0.49	0.922	4.07
5-DHDPM	-5.36	-1.43	3.93	3.39	1.96	0.51	0.917	5.7
5-DHDPS	-4,9	-2,15	2,61	3,56	1,41	0,71	2,44	6,3
5-DHD PSS	-5	-2,36	2,64	3,68	1,32	0,76	2,51	5,0

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [102,103]. Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

La différence, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [104,105]. L'imine 5-DHPS a la plus faible valeur de ΔE (3,25 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmente son efficacité inhibitrice.

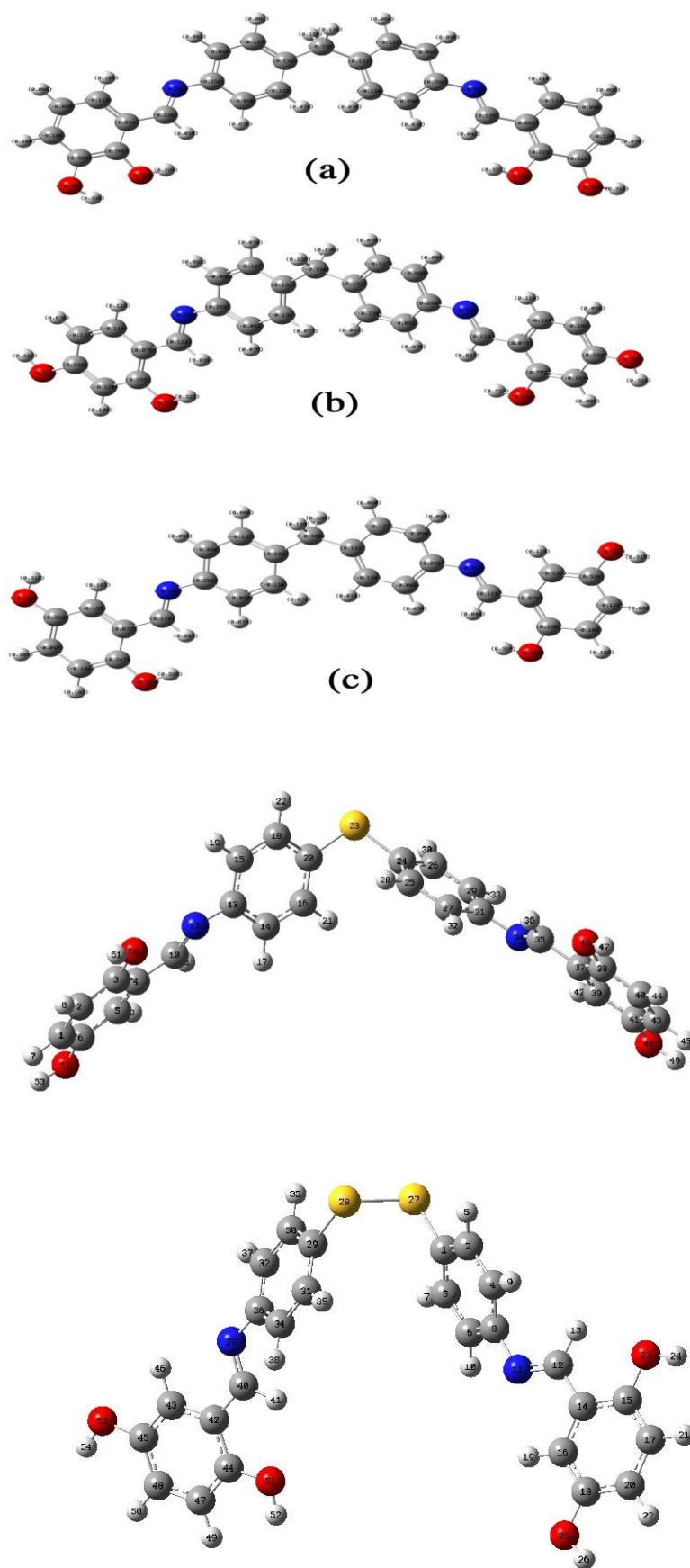


Figure V. 15. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs a) 3-DHPM, b) 4-DHPM, c) 5-DHPM, d) 5-DHPS et e) 5-DHPSS.

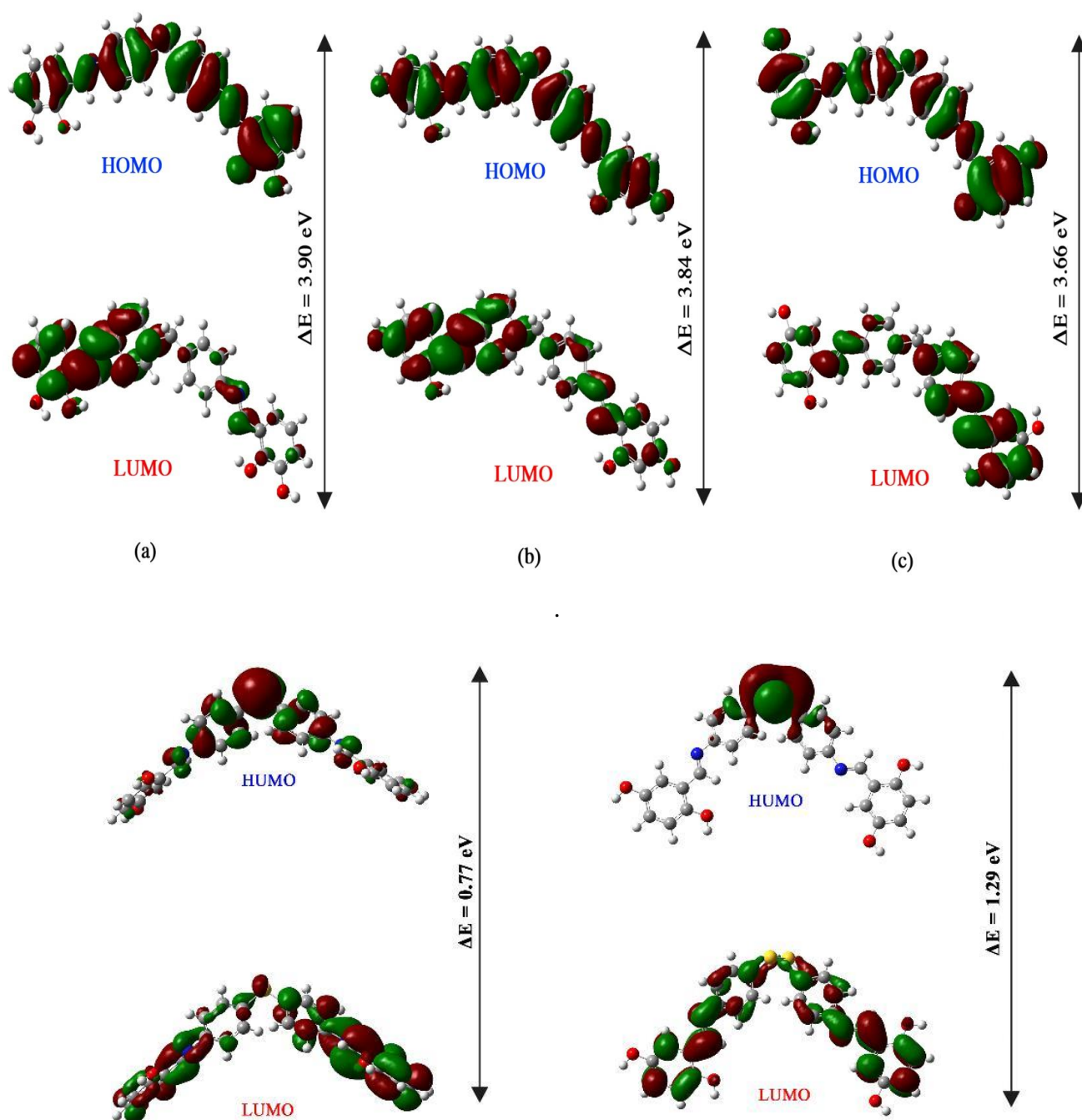


Figure V. 16. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs des inhibiteurs a) 3-DHPM, b) 4-DHPM c) 5-DHPM, d) 5-DHPS et e) 5-DHPSS.

IV.4.2 Moment Dipolaire (μ) :

Le moment dipolaire est un descripteur de la polarité des molécules [106,107]. Il indique la distribution électronique dans une molécule et était l'une des propriétés utilisées pour rationaliser la structure moléculaire. Cependant, il n'y a pas de consensus général sur la

corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité d'inhibition de la corrosion [108,109]. Il existe un avis selon lequel un moment dipolaire élevé favorise l'efficacité inhibitrice élevée [110], alors qu'une opinion dissidente infère à l'inverse [111]. Il n'y a pas de tendance générale de relation entre les moments dipolaires des CZ étudiés et les efficacités d'inhibition expérimentales. Bien que 4-DHPM avec le faible moment dipolaire ait la plus faible efficacité inhibitrice, alors que le 5-DHPS avec une efficacité d'inhibition considérablement élevée s'est avéré avoir un très fort moment dipolaire. Cette observation est quelque peu en accord avec l'hypothèse selon laquelle un moment élevé améliore les interactions dipôle-dipôle entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal chargé et favorise donc l'efficacité de l'inhibition [112].

Cependant, il existe une controverse dans la littérature sur la corrélation entre μ et EI%. Certains auteurs sont favorables au fait qu'une faible valeur du moment dipolaire entraîne l'accumulation de molécules d'inhibiteur sur la surface du métal, conséquence de l'augmentation de l'efficacité de l'inhibition, alors que d'autres pensent que le moment dipolaire élevé augmente les forces d'adsorption sur la surface métallique qui leur confèrent une haute performance d'inhibition [113,114]. Ainsi, les données de moment dipolaire obtenues de la présente étude indiquent que le composant 5-DHDPS utilisé en tant qu'inhibiteur a donné la valeur la plus élevée de (μ) associée à une efficacité d'inhibition supérieure à celle des composés 3-DHDPM, 4-DHDPM, 5-DHDPM et 5-DHDPS. Les données affichées démontrent que les valeurs du moment dipolaire pour les molécules d'inhibiteur étudiées sont supérieures à ce de l'eau (1,85 Debye). Ce résultat suggère que tous nos inhibiteurs sont dotés d'une plus grande affinité pour interagir avec la surface du métal que les molécules d'eau. Sur cette base, on peut en conclure que ces molécules d'inhibiteur peuvent être adsorbées à la surface de l'acier en remplaçant les molécules d'eau initialement adsorbées.

IV.4.3 Descripteurs locaux

La dureté globale (chimique) (η) et la souplesse (σ) ont toutes été utilisées comme descripteurs moléculaires de la réactivité et de la sélectivité [15-117]. La relation entre ces descripteurs quantiques et l'inhibition de la corrosion est souvent interprétée à partir de la théorie de Lewis de l'acide et la bases et le concept de Pearson des acides durs et des bases douces [118-120]. Dans ce concept, une molécule dure aurait une grande valeur de ΔE , tandis qu'une molécule molle aurait une petite valeur ΔE . L'adsorption se produit généralement dans la région de la molécule où σ a la valeur la plus élevée [121]. L'ordre dans les structures dans les valeurs σ , comme indiqué dans le tableau V.5, est tel que 5-DHPS > 5-DHPSS > 5-DHPM > 3-DHPM > 4-DHPM, ce qui suggère également que 5-DHPS est le composé le plus réactif.

Le potentiel chimique électronique global (μ) est souvent qualifié d'électronégativité (χ) dans la plupart des études précédentes [122, 123]. Selon Wang et al. [124] et Udhayakala et al. [125], l'électronégativité est souvent décrite comme le négatif du potentiel chimique global. Les valeurs de μ indiquées dans le tableau IV.5 montrent que l'ordre des valeurs de μ est 5-DHPS > 5-DHPSS > 5-DHPM > 3-DHPM > 4-DHPM.

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) et de dons en retour (ΔE) a également été calculé et présenté dans le tableau 3. Les valeurs de ΔN montrent que l'efficacité inhibitrice résultant du don d'électrons est en accord avec l'étude de Lukovits [126]. Si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité d'inhibition augmente en augmentant la capacité de ces électeurs à donner des électrons à la surface du métal et il augmente dans l'ordre suivant ; 5-DHPS > 5-DHPSS > 5-DHPM > 3-DHPM > 4-DHPM. Les résultats indiquent que les valeurs de ΔN sont fortement corrélées avec les pouvoirs inhibiteurs expérimentaux. Ainsi, la fraction la plus élevée d'électrons transférés est associée au meilleur inhibiteur (5-DHPS), tandis que la fraction la plus faible est associée à l'inhibiteur ayant le faible pouvoir inhibiteur (4DHPM).

IV.4.4. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés sont représentées dans la figure. IV. 13. L'analyse de Mulliken a pour but d'estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [141,142]. plusieurs auteurs s'accordent que l'hétéroatome le plus chargée négativement a le plus de capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination [143-146].

Tableau IV.8 Valeurs des densités de charges pour les cinq inhibiteurs.

3-DHPM		4-DHPM		5-DHPM		5-DHPS		5-DHPSS	
atome	q(N)	atome	q(N)	atome	q(N)	atome	q(N)	atome	q(N)
1C	0,0118	1C	0,0128	1C	0,0162	1C	-0,1244	1 C	-0,1180
2 H	0,1441	2 H	0,1426	2 H	0,1445	2 C	-0,1321	2 C	-0,0898
3 C	0,2057	3 C	0,2070	3 C	0,2064	3 C	0,3178	3 C	-0,0782
4 C	-0,0932	4 C	-0,0934	4 C	-0,0928	4 C	0,0566	4 C	-0,0748
5 C	-0,1034	5 C	-0,1034	5 C	-0,1025	5 C	-0,1244	5 H	0,1157
6 C	-0,1326	6 C	-0,1327	6 C	-0,1324	6 C	0,3176	6 C	-0,0860
7 H	0,0785	7 H	0,0782	7 H	0,0793	7 H	0,0889	7 H	0,1164
8 C	-0,1112	8 C	-0,1110	8 C	-0,1106	8 H	0,0885	8 C	0,2281
9 H	0,1037	9 H	0,0986	9 H	0,0991	9 H	0,1098	9 H	0,1167
10 C	0,1078	10 C	0,1077	10 C	0,1079	10 C	-0,0264	10 H	0,1050
11 H	0,0724	11 H	0,0724	11 H	0,0735	11 H	0,1286	11 N	-0,4199
12 H	0,0955	12 H	0,0945	12 H	0,0947	12 N	-0,4024	12 C	0,0087
13 C	-0,2869	13 C	-0,2870	13 C	-0,2873	13 C	0,1973	13 H	0,1561
14 H	0,1195	14 H	0,1193	14 H	0,1198	14 C	-0,0826	14 C	0,0274
15 H	0,1086	15 H	0,1085	15 H	0,1094	15 C	-0,0521	15 C	0,2931
16 C	0,1005	16 C	0,1003	16 C	0,1005	16 C	-0,0893	16 C	-0,1033
17 C	-0,1336	17 C	-0,1336	17 C	-0,1336	17 H	0,1006	17 C	-0,1288
18 C	-0,1241	18 C	-0,1242	18 C	-0,1242	18 C	-0,0928	18 C	0,3186
19 C	-0,0908	19 C	-0,0918	19 C	-0,0911	19 H	0,0900	19 H	0,1141
20 H	0,0912	20 H	0,0906	20 H	0,0908	20 C	-0,1042	20 C	-0,1280
21 C	-0,0812	21 C	-0,0816	21 C	-0,0813	21 H	0,1012	21 H	0,0839
22 H	0,0886	22 H	0,0881	22 H	0,0894	22 H	0,1010	22 H	0,0845
23 C	0,2131	23 C	0,2130	23 C	0,2130	23 S	0,0440	23 O	-0,5831
24 H	0,1016	24 H	0,1009	24 H	0,1012	24 C	-0,0994	24 H	0,3162
25 H	0,0999	25 H	0,0988	25 H	0,1010	25 C	-0,0939	25 O	-0,5840
26 C	-0,0506	26 C	-0,0532	26 C	-0,0486	26 C	-0,0878	26 H	0,3148
27 H	0,1549	27 H	0,1512	27 H	0,1537	27 C	-0,0750	27 S	-0,0098
28 C	0,0643	28 C	0,0703	28 C	0,0662	28 H	0,1042	28 S	-0,0165
29 C	-0,1132	29 C	-0,1132	29 C	-0,1231	29 C	-0,0864	29 C	-0,1223
30 C	0,2853	30 C	0,3053	30 C	0,3019	30 H	0,1050	30 C	-0,0757
31 C	-0,0939	31 C	-0,1215	31 C	0,3201	31 C	0,2265	31 C	-0,0865
32 H	0,0933	32 H	0,1010	32 H	0,1090	32 H	0,1131	32 C	-0,0784
33 C	0,3032	33 C	-0,1340	33 C	-0,1293	33 H	0,1015	33 H	0,1191
34 C	-0,1310	34 C	0,3091	34 C	-0,1296	34 N	-0,4407	34 C	-0,0770
35 H	0,0787	35 N	-0,4465	35 H	0,0821	35 C	0,0066	35 H	0,1140
36 N	-0,4369	36 N	-0,3968	36 H	0,0814	36 H	0,1548	36 C	0,2338
37 N	-0,3944	37 O	-0,5820	37 N	-0,4420	37 C	0,0280	37 H	0,1100
38 O	-0,5880	38 H	0,3196	38 N	-0,3945	38 C	0,2926	38 H	0,1133
39 H	0,3327	39 C	0,0625	39 O	-0,5858	39 C	-0,1036	39 N	-0,4294
40 C	0,0530	40 C	-0,1259	40 H	0,3159	40 C	-0,1290	40 C	-0,0247
41 C	-0,1221	41 C	0,2993	41 O	-0,5894	41 C	0,3185	41 H	0,1191
42 C	0,2897	42 C	-0,1054	42 H	0,3137	42 H	0,1139	42 C	0,0941
43 C	-0,0924	43 H	0,1001	43 C	0,0546	43 C	-0,1284	43 C	-0,1096
44 H	0,0922	44 C	-0,1232	44 C	-0,1298	44 H	0,0828	44 C	0,2708
45 C	0,2876	45 C	0,3004	45 C	0,3032	45 H	0,0836	45 C	0,2983
46 C	-0,1185	46 H	0,0815	46 C	0,2974	46 O	-0,5833	46 H	0,1254
47 H	0,0913	47 H	0,0923	47 H	0,1048	47 H	0,3156	47 C	-0,1119
48 H	0,0857	48 O	-0,5092	48 C	-0,1232	48 O	-0,5843	48 C	-0,1101
49 H	0,0914	49 H	0,2983	49 C	-0,1060	49 H	0,3145	49 H	0,0984
50 O	-0,6020	50 H	0,0886	50 H	0,0938	50 O	-0,5658	50 H	0,0965
51 H	0,3234	51 H	0,0981	51 H	0,0982	51 H	0,3135	51 O	-0,5931
52 O	-0,5095	52 O	-0,5903	52 O	-0,5114	52 O	-0,6247	52 H	0,3204
53 H	0,3053	53 H	0,3184	53 H	0,2967	53 H	0,3161	53 O	-0,5913
54 O	-0,5850	54 O	-0,6109	54 O	-0,6101			54 H	0,3176
55 H	0,3200	55 H	0,3216	55 H	0,3175				

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le Tableau. IV.6. L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [138]. À partir des valeurs du tableau. IV.6, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative (-0,4369 ; -0,5095; -0,5850; -0,5850; -0,5880 ; -0,6020) pour N36 , O52, O54, N37, O38, et O50, respectivement, et des charges négatives autour de la plupart des atomes de carbone de cycles aromatiques (C25 = -0,368331, C20 = -0,137852), dans le cas de le composé 4-DHPM (-0,4465, -0,3968, -0,5820, -0,5092, -0,5903, 0,5909) pour N35, N36 , O37, O48, O52, et O54, respectivement, le composé 5-DHPM -0,4465, -0,3968, -0,5820, -0,5092, -0,5903 et -0,6109 pour N35, N36 , O37, O48, O52, et O54, respectivement, le composé 5-DHPS -0,4024, -0,4407, -0,5833, -0,5843, -0,5658 et -0,6247 pour N12, N34 , O46, O48, O50, et O52, le composé 5-DHPSS -0,4199, -0,5831, -0,5840, -0,4294, -0,5931 et -0,5913 pour N11, O23, O25, N39 , O51, et O53. Ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence, la molécule 5-DHPS a une capacité d'adsorber sur la surface d'acier utilisation, grâce à ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

IV.4.5. Réactivité chimique locale (fonctions de Fukui)

Les valeurs des fonctions de Fukui pour une attaque nucléophile et électrophile des composés à base de Schiff sont montrées dans Tableau IV.7 (uniquement pour les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène et de carbone). Pour l'attaque nucléophile, le site le plus réactif de base de Schiff 3-DHPM est sur l'atome de C1, C23 et C26, le composé 4-DHPM sur l'atome de C1, C28 et C39, le 5-DHPM est sur l'atome de C3, C23, C28 et C43, 5-DHPS est sur l'atome de C4, S23 et C31 et pour le composé 5-DHPSS est sûr . Pour l'attaque électrophile, le site le plus réactif de la base de Schiff 3-DHPM C28, N38, C43 et C44, la base de Schiff 4-DHPM toutes les valeurs de la fonction électrophile sont négatives, la base de Schiff 5-DHPM est sur les atomes N15 et C23 , la base de Schiff 5-DHPS est sur les atomes C1, C2, C3, N12, C14, C27, N34, C39, C43 et C27 et pour la base de Schiff 5-DHPSS est sur l'atome de . Comme on peut le voir sur la figure 1, Les distributions de densité l'électronique d'HOMO et de LUMO sur chaque inhibiteur sont fondamentalement compatibles avec les atomes qui présentent plus grandes valeurs de fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles, ce qui démontre que ces atomes actifs vont jouer un rôle important dans l'interaction avec la surface du fer.

Table IV.9 Fonctions de Fukui pour les cinq composés base de Schiff calculée à partir des charges atomiques de Mulliken

3-DHPM						4-DHPM					
Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+
1C	-0.0666	0.7961	30 C	0.00129	-0.0443	1C	-0,0666	0,7961	30 C	0,0013	-0,0443
3 C	-0.03849	0.0310	31 C	-0.03832	-0.0412	3 C	-0,0385	0,0310	31 C	-0,0383	-0,0412
4 C	-0.0519	-0.0291	33 C	-0.00877	-0.0253	4 C	-0,0519	-0,0291	33 C	-0,0088	-0,0253
5 C	-0.04723	-0.0324	34 C	-0.05473	-0.0666	5 C	-0,0472	-0,0324	34 C	-0,0547	-0,0666
6 C	-0.02874	-0.0470	37 N	-0.00178	-0.0519	6 C	-0,0287	-0,0470	35 N	-0,0018	-0,0519
8 C	-0.01183	-0.0430	38 N	0.077676	-0.1363	8 C	-0,0118	-0,0430	36 N	0,0777	-0,1363
10 C	-0.03115	0.0250	39 O	-0.0601	-0.0014	10 C	-0,0312	0,0250	37 O	-0,0601	-0,0014
13 C	-0.02866	-0.0705	41 O	-0.0471	0.0544	13 C	-0,0287	-0,0705	39 C	-0,0471	0,0544
16 C	-0.0396	0.0313	43 C	0.004446	-0.0680	16 C	-0,0396	0,0313	40 C	0,0044	-0,0680
17 C	-0.01668	-0.0610	44 C	0.00243	-0.0498	17 C	-0,0167	-0,0610	41 C	0,0024	-0,0498
18 C	-0.02431	-0.0311	45 C	-0.03199	-0.0517	18 C	-0,0243	-0,0311	42 C	-0,0320	-0,0517
19 C	-0.04358	-0.0523	46 C	-0.03023	-0.0026	19 C	-0,0436	-0,0523	44 C	-0,0302	-0,0026
21 C	-0.01223	-0.0577	48 C	-0.0285	-0.0897	21 C	-0,0122	-0,0577	45 C	-0,0285	-0,0897
23 C	-0.04123	0.0341	49 C	-0.03354	-0.0199	23 C	-0,0412	0,0341	48 O	-0,0335	-0,0199
26 C	-0.16951	0.0402	52 O	-0.04683	-0.0188	26 C	-0,1695	0,0402	52 O	-0,0468	-0,0188
28 C	0.014452	-0.0054	54 O	-0.02461	-0.0305	28 C	0,0145	-0,0054	54 O	-0,0246	-0,0305
29 C	-0.04206	-0.0280				29 C	-0,0421	-0,0280			
5-DHPM						5-DHPS					
Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+	Atome	f^-	f^+
1C	-0.043505	-0.0717	30 C	-0.022419	-0.0180	1 C	-0,0396	-0,0815	26 C	-0,0206	0,0534
3 C	-0.005997	0.0023	31 C	-0.012063	-0.0079	2 H	-0,0275	-0,0537	27 C	-0,0024	0,0624
4 C	-0.041089	-0.0302	33 C	-0.043328	-0.0511	3 C	0,0139	-0,0530	29 C	-0,0445	0,0422
5 C	-0.038594	-0.0320	34 C	-0.059904	-0.0742	4 C	-0,0465	0,0549	31 C	-0,0279	0,0165
6 C	-0.038623	-0.0302	37 N	-0.016364	-0.0345	5 C	0,0213	-0,0964	34 N	0,0536	0,0995
8 C	-0.028085	-0.0201	38 N	-0.018581	-0.0367	6 C	-0,0155	-0,0040	35 C	-0,1071	0,0188
10 C	-0.001782	-0.0039	39 O	-0.043325	-0.0220	7 H	-0,1214	0,0044	37 C	-0,0177	0,0298
13 C	-0.050852	-0.0391	41 O	-0.047533	-0.0309	8 C	0,0823	-0,1262	38 C	-0,0110	0,0273
16 C	-0.00221	-0.0052	43 C	-0.000898	0.0042	9 H	-0,0493	0,0369	39 C	-0,0066	0,0735
17 C	-0.037141	-0.0341	44 C	-0.033521	-0.0490	10 C	-0,0199	-0,0438	40 C	-0,0299	0,0578
18 C	-0.027621	-0.0209	45 C	-0.021472	-0.0211	11 H	-0,0236	-0,0624	41 C	-0,0198	0,0030
19 C	-0.04765	-0.0367	46 C	-0.01346	-0.0090	12 H	-0,0283	-0,0185	43 C	-0,0460	0,0791
21 C	-0.03196	-0.0290	48 C	-0.044097	-0.0463	13 C	-0,0289	-0,0439	46 O	-0,0524	0,0047
23 C	-0.006158	0.0035	49 C	-0.058243	-0.0718	14 H	0,0314	-0,0214	48 O	-0,0578	0,0077
26 C	-0.03784	-0.0812	52 O	-0.044097	-0.0234	15 H	-0,2392	0,0265	50 O	-0,0712	0,0169
28 C	-0.001334	0.0078	54 O	-0.046704	-0.0292	16 C	0,0374	-0,0289	52 O	-0,0570	0,0086
29 C	-0.033549	-0.0585				17 C	-0,0282	-0,0202			

5-DHPSS					
Atome	f-	f+	Atome	f-	f+
1C	0,0065	0,0044	28 S	-0,0782	-0,0665
2 C	-0,0315	-0,0373	29 C	0,0019	0,0090
3 C	-0,0060	-0,0342	30 C	-0,0200	-0,0492
4 C	0,0048	-0,0687	31 C	-0,0152	-0,0268
6 C	-0,0246	-0,0389	32 C	-0,0227	-0,0553
8 C	-0,0203	0,0083	34 C	0,0010	-0,0598
11 N	0,0493	-0,0853	36 C	-0,0132	0,0031
12 C	-0,1057	-0,0092	39 N	0,0328	-0,0785
14 C	-0,0223	0,0310	40 C	-0,1705	0,0709
15 C	-0,0153	-0,0251	42 C	0,0439	-0,0367
16 C	-0,0114	-0,0586	43 C	-0,0142	-0,0652
17 C	-0,0385	-0,0499	44 C	-0,0369	-0,0007
18 C	-0,0226	0,0041	45 C	-0,0438	0,0243
20 C	-0,0521	-0,0672	47 C	-0,0055	-0,0776
23 O	-0,0667	-0,0013	48 C	-0,0247	-0,0952
25 O	-0,0675	-0,0022	51 O	-0,0693	0,0098
27 S	-0,0640	-0,0768	53 O	-0,0777	0,0012

IV.5. Modélisation moléculaire MD

Afin d'explorer les emplacements potentiels d'adsorption favorisant l'interaction entre les inhibiteurs considérés et la surface d'acier du carbone, la dynamique moléculaire a été exécutée afin de déterminer les possibilités de combinaison pour les molécules et la surface étudiées de fer. Comme représenté dans le tableau IV.10,

Tableau IV.10. Valeur d'énergies d'interactions entre les inhibiteurs et la surface du Fe (110) en (kcal/ mol).

Inhibiteurs	Énergie Totale	Énergie Adsorption	Énergie adsorption Rigide	adsorption Deformation	Ead/dNi
(phase gazeuse)					
4-DHPM	-260.14	-353.01	-238.83	-114.17	-353.01
3-DHPM	-306.31	-355.00	-238.96	-116.04	-355.00
5-DHPM	-305.07	-798.31	-239.57	-558.74	-798.31
(phase aqueuse)					
4-DHPM	-8156.84	-8156.84	-8596.19	439.35	-13.92
3-DHPM	-8151.91	-8151.91	-8595.07	443.15	-13.15
5-DHPM	-8178.35	-8178.35	-8620.63	442.27	-16.16

La molécule **5-DHPM** montre l'énergie maximum d'adsorption (-357.63 Kcal/mol) le long de l'opération de simulation, parmi les inhibiteurs examinés **3-DHPM** (-356.92 Kcal/mol) et **4-DHPM** (-355.67 Kcal/mol) présumant que l'inhibiteur de **5-DHPM** possède l'efficacité inhibitrice la plus élevée contre la corrosion de l'acier. Dans le cas de l'environnement de l'eau (600 H₂O) comme montré dans Fig. IV.17, présentant la configuration des inhibiteurs (3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM) dans la phase aqueuse. Les valeurs de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) semblent être plus négatives que celle obtenue en phase vide. Ceci a montré que l'inhibiteur est stable dans la phase aqueuse et lie fortement à la surface du métal. Généralement, l'énergie élevée d'adsorption confirme la formation d'un chélate plus stable entre l'inhibiteur et la surface du Fe (1 1 0) [50].

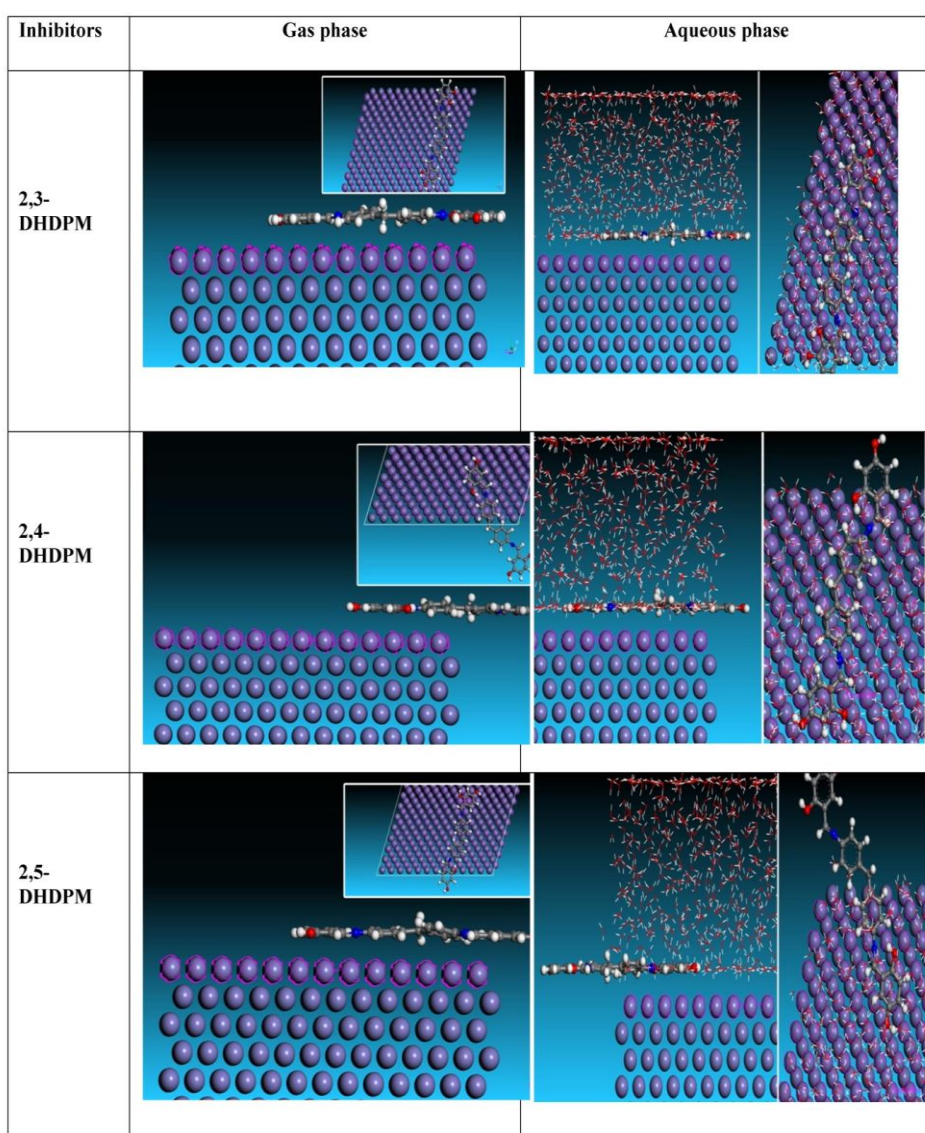


Figure. V.17. Vue de profil et vue en haut de la conformation la plus stable de l'adsorption des inhibiteurs, (sur la surface de Fe (110) calculée par MD simulations dans la phase gazeuse et la phase aqueuse.

L'interaction fermée entre les molécules d'inhibiteur et la surface de fer aussi correctement que les excellentes configurations d'adsorption pour les composés ont été illustrées dans Fig. IV.17. La régularité des molécules d'inhibiteur et son efficacité d'inhibition sont commandées en tant que **5-DHPS** > **5-DHPSS** > **5-DHPM** > **3-DHPM** > **4-DHPM**. Ces résultats sont tous concordant avec les résultats expérimentaux obtenus.

IV.6. Conclusion du chapitre

Les composés organiques sont utilisés pour contrôler la corrosion de l'acier doux dans les solutions acides. En raison de la présence du groupe $-C=N$, nuage d'électronique sur le cycle aromatique et les hétéroatomes électro-négatifs N, O et S dans la molécule, les bases de Schiff peuvent être de bons inhibiteurs de corrosion. Dans le cadre de notre étude, cinq nouvelles bases de Schiff ont été synthétisées. Les études d'inhibition de la corrosion de ces composés sur l'acier doux dans une solution d'HCl 1M ne sont pas encore rapportées. Compte tenu de ce qui précède, les études d'efficacité d'inhibition de cinq bases de Schiff vis-à-vis l'acier X52 dans le milieu d'HCl 1M sont étudiées en utilisant des méthodes électrochimiques. Une isotherme d'adsorption décrivant le comportement d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface d'un métal au cours d'un processus de corrosion, l'inhibiteur fournit des indices importants sur la nature de l'interaction.

La raison qui rend l'efficacité inhibitrice élevées de ces bases Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans le milieu HCl 1M est la présence du groupement azométhine ($-C=N-$), du nuage électronique sur le cycle aromatique et la présence d'atomes d'azote, d'oxygène et de soufre dans les molécules. Les bases de Schiff sont fortement adsorbées du fait du don de la paire d'électrons portée par l'atome d'oxygène (O) dans le groupement hydroxyle et un atome de soufre (S) dans le pont de la molécule et les atomes d'azote (N) de la fonction azométhine sur la surface de métal. La mesure du pourcentage d'inhibition dépend de la taille moléculaire et de la densité électronique sur les groupements et les atomes actifs [51]. La différence d'efficacité d'inhibition des bases de Schiff étudiées sur l'acier X52 peut être expliquée sur la base de la différence de structure moléculaire des bases de Schiff, et la présence de substituants qui augmentent ou diminuent la densité électronique du groupe azométhine ($-C=N-$). Le pouvoir protecteur supérieure du 5-DHPS par rapport au 5-DHPSS de la même série, et les autres bases de Schiff portent le pont méthane peut être due à la présence d'atome de soufre à la place d'atome de carbone. La capacité d'adsorption de l'atome S est supérieure à celle de carbone (C). L'adsorption des hétéroatomes présents dans les molécules d'inhibiteurs organiques se situent dans l'ordre comme indiqué précédemment $O < N < S < P$ [54-57]. Les cinq bases de Schiff synthétisées 3-DHPM, 4-DHPM, 5-DHPM, 5-DHPS et 5-DHPSS agissant

comme de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier X52 dans le milieu d'acide chlorhydrique 1M.

Le 5-DHPS a obtenu une efficacité maximale parmi les quatre bases Schiff. L'inhibition l'efficacité des bases de Schiff étudiées diminue de l'ordre 5-DHPS > 5-DHPSS > 5-DHPM > 3-DHPM > 4-DHPM, comme en témoignent les mesures électrochimiques. L'une des de plus grande efficacité des bases de Schiff est due à la présence du groupement azométhine, des atomes comme le soufre, l'oxygène et l'azote dans les molécules bases de Schiff. Le mécanisme du processus d'inhibition se fait par l'adsorption des bases de Schiff sur la surface du métal par physisorption. Les paramètres thermodynamique calculés à partir des études d'inhibition menées à plus haute température prend également en charge l'adsorption physique de la base de Schiff. La conversion d'une amine en sa base de Schiff augmente l'efficacité de l'inhibition.

Toutes les bases de Schiff conviennent mieux à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats obtenus par la méthode Tafel et de l'impédance électrochimique l'EIS trouver un meilleur accord les uns avec les autres.

IV.7. Références bibliographiques

- [1] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4190–4197.
- [2] K.F. Khaled, Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 290–300.
- [3] Dasami, P. M., K. Parameswari, and S. Chitra. "Corrosion inhibition of mild steel in 1MH₂SO₄ by thiadiazole Schiff bases." *Measurement* 69 (2015): 195-201.
- [4] Yıldız, R. "Adsorption and inhibition effect of 2, 4-diamino-6-hydroxypyrimidine for mild steel corrosion in HCl medium: experimental and theoretical investigation." *Ionics*, 25(2), 859-870.
- [5] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions." *Corrosion Science* 52.3 (2010): 933-942.
- [6] Hosseini, M. G., M. Ehteshamzadeh, and T. Shahrabi. "Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution." *Electrochimica acta* 52.11 (2007): 3680-3685.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.

- Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [8] Parr, R. G, Wang, W., Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [9] R.G.Parr & Yang.W, *DFT of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford. (1989).
- [10] De Proft, F., Martin, J. M., & Geerlings, P. "Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods." *Chemical physics letters* 256.4-5 (1996): 400-408.
- [11] Becke, Axel D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." *J. Chem Phys* 98.7 (1993): 5648-5652.
- [12] De Proft, F., Martin, J. M., & Geerlings, P. "Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods." *Chem Phys Lett* 256.4-5 (1996): 400-408.
- [13] Tang, Y., Yang, X., Yang, W., Wan, R., Chen, Y., & Yin, X. "A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1, 3, 4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations." *Corrosion Science* 52.5 (2010): 1801-1808.
- [14] Materials Studio. San Diego: Accelrys, Inc. Accelrys, Inc. 2006.
- [15] Tang, Y., Yang, X., Yang, W., Wan, R., Chen, Y., & Yin, X. "A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1, 3, 4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations." *Corrosion Science* 52.5 (2010): 1801-1808.
- [16] Stern, M. "A method for determining corrosion rates from linear polarization data." *Corrosion* 14.9 (1958): 60-64.
- [17] Yadav, M., Sinha, R. R., Kumar, S., Bahadur, I., & Ebenso, E. E "Synthesis and application of new acetohydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: Insight from electrochemical and theoretical studies." *Journal of Molecular Liquids* 208 (2015): 322-332.

- [18] Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., & Banerjee, P. "Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.27 (2016): 17898-17911.
- [19] Bedair, M. A., El-Sabbah, M. M. B., Fouda, A. S., & Elaryian, H. M. "Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium." *Corrosion Science* 128 (2017): 54-72.
- [20] Sığircık, G., Yildirim, D., & Tüken, T. "Synthesis and inhibitory effect of N, N'-bis (1-phenylethanol) ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media." *Corrosion Science* 120 (2017): 184-193.
- [21] Yıldız, R. "An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions." *Corrosion Science* 90 (2015): 544-553.
- [22] Saha, S. K., & Banerjee, P. "Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study." *Materials Chemistry Frontiers* 2.9 (2018): 1674-1691.
- [23] Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Bentiss, F., Touri, R., & Bouachrine, M. O. H. A. M. M. E. D. "Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid", *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013)177–192.
- [24] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647–672.
- [25] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenee, 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mildsteel in acidic media, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2781–2792.
- [26] Qian, B., Wang, J., Zheng, M., & Hou, B. "Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄", *Corros. Sci.* 75 (2013) 184–192.
- [27] Solmaz, R., Kardaş, G., Culha, M., Yazıcı, B., & Erbil, M. "Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media", *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5941–5952.
- [28] Ammal, P. R., Prajila, M., & Joseph, A. Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 1072-1085.
- [29] Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., & Sokolova, E. "Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion." *Corrosion Science* 46.6 (2004): 1333-1350.

- [30] Solmaz, R. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321–3330.
- [31] Ferreira, E. S., Giacomelli, C., Giacomelli, F. C., & Spinelli, A. "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel." *Materials Chemistry and Physics* 83.1 (2004): 129-134.
- [32] Hegazy, M. A., Badawi, A. M., El Rehim, S. A., & Kamel, W. M. "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling", *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
- [33] Saha, S.K. Dutta, A. Ghosh, P. Sukul, D. Banerjee, P. "Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5679–5690.
- [34] El Mehdi, B. Mernari, M Traisnel, B. Bentiss, F. Lagrenée, M. "Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 489–496.
- [37] A.M. Abdel-Gaber, M.S. Masoud, E.A. Khalil, E.E. Shehata, Electrochemical study on the effect of Schiff base and its cobalt complex on the acid corrosion of steel, *Corros. Sci.* 51 (2009) 3021–3024.
- [38] R. a. Prabhu, T.V. Venkatesha, a. V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3356–3362.
- [39] Xu, B. Yang, W. Liu, Y. Yin, X. Gong, W. Chen, Y. "Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Corros. Sci.* 78 (2014) 260–268.
- [40] Ouici, H., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., & Bentiss, F. "Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies, *J. Electroanal. Chem* 803 (2017) 125-134.
- [42] Deng, X. Li, S. Fu, H. "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corros. Sci.* 62 (2012) 163–175.
- [44] El Adnani, Z., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benzakour, M., Benjelloun, A. T., & Touhami, M. E., "DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (RH; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 68 (2013) 223–230.

- [45] H. Ju, Z.P. Kai, Y. Li, "Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation", *Corros. Sci.* 50 (2008) 865–871.
- [46] Xia, S., Qiu, M., Yu, L., Liu, F., & Zhao, H., "Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance", *Corros. Sci.* 50 (2008) 2021–2029.
- [49] Yadav, M., Kumar, S., Kumari, N., Bahadur, I., & Ebenso, E. E., "Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Effect of Synthesized Benzothiazole Derivatives on Mild Steel in 15% HCl Solution", *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 602–624.
- [50] Xia S, Qiu M, Yu L, Liu F, Zhao H. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. *Corros Sci.* 50 (2008) 2021–2029.
- [51] A.A. Gü Rten, H. Lya Keles, E. Bayol, F. Kandemirli, The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 68–78.
- [52] E. a. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4??(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154.
- [53] Musa AY, Kadhum AH, Mohamad AB, Rahoma AB, Mesmari H. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *J Mol Struct.* 969 (2010) 233–237.
- [54] Aytac, A., Ü. Özmen, and M. Kabasakaloğlu. "Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102." *Materials Chemistry and Physics* 89.1 (2005): 176-181.
- [55] Wang, Xiumei, Huaiyu Yang, and Fuhui Wang. "A cationic gemini-surfactant as effective inhibitor for mild steel in HCl solutions." *Corrosion Science* 52.4 (2010): 1268-1276.
- [56] Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S., & Pan, F. "Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel." *Corrosion Science* 63 (2012): 82-90.
- [57] Ahamad, Ishtiaque, Rajendra Prasad, and M. A. Quraishi. "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions." *Corrosion Science* 52.3 (2010): 933-942.

- [58] Hosseini, M. G., M. Ehteshamzadeh, and T. Shahrabi. "Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution." *Electrochimica acta* 52.11 (2007): 3680-3685.
- [59] Verma C., Quraishi M. A. & Singh A. 2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation. *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* 49 (2015) 229–239.
- [60] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942.
- [61] Jacob, K. Stanly, and Geetha Parameswaran. "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone." *Corrosion Science* 52.1 (2010): 224-228.
- [62] Ahamad, Ishtiaque, Rajendra Prasad, and M. A. Quraishi. "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions." *Corrosion Science* 52.3 (2010): 933-942.
- [63] Soltani, N., Behpour, M., Ghoreishi, S. M., & Naeimi, H. "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases." *Corrosion Science* 52.4 (2010): 1351-1361.
- [64] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Gandomi-Niasar, A., Soltani, N., & Salavati-Niasari, M. "The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds." *Journal of Materials Science* 44.10 (2009): 2444-2453.
- [65] Murgulescu, I. G., O. Radovici, and M. Borda. "Studies of the mechanism of anodic dissolution of Al-Zn binary alloys in alkaline solutions by potentiodynamic and potentiostatic pulse methods." *Corrosion Science* 5.9 (1965): 613-622.
- [66] Vračar, Lj M., and D. M. Dražić. "Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid." *Corrosion Science* 44.8 (2002): 1669-1680.
- [67] Fouda, A. S., Madkour, L. H., El-Shafei, A. A., & Abd ElMaksoud, S. A. "Corrosion inhibitors for zinc in 2 M HCl solution." *Bulletin-Korean Chemical Society* 16 (1995): 454-454.
- [68] Ashassi-Sorkhabi, H., B. Shaabani, and D. Seifzadeh. "Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid." *Applied Surface Science* 239.2 (2005): 154-164.
- [69] Mourya, Punita, Sitashree Banerjee, and M. M. Singh. "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor." *Corrosion Science* 85 (2014): 352-363.

- [70] Faustin, M., Maciuk, A., Salvin, P., Roos, C., & Lebrini, M. "Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies." *Corrosion Science* 92 (2015): 287-300.
- [71] Ansari, K. R., and M. A. Quraishi. "Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.5 (2014): 2819-2829.
- [72] Saranya, J., Sounthari, P., Parameswari, K., & Chitra, S. "Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline and acenaphtho [1, 2-b] pyrazine as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium." *Measurement* 77 (2016): 175-186.
- [73] Singh, Ashish Kumar, and M. A. Quraishi. "Effect of 2, 2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media." *Corrosion Science* 51.11 (2009): 2752-2760.
- [74] Şahin, M., S. Bilgic, and H. Yılmaz. "The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums." *Applied Surface Science* 195.1-4 (2002): 1-7.
- [75] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., & Bentiss, F. "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations." *Corrosion Science* 52.9 (2010): 3042-3051.
- [76] El-Rehim, SS Abd, Magdy AM Ibrahim, and K. F. Khaled. "4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution." *Journal of Applied Electrochemistry* 29.5 (1999): 593-599.
- [77] Ateya, B. G., B. E. El-Anadouli, and F. M. El-Nizamy. "The adsorption of thiourea on mild steel." *Corrosion Science* 24.6 (1984): 509-515.
- [78] Bouklah, M., et al. "Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium." *Corrosion science* 48.9 (2006): 2831-2842.
- [79] Martinez, Sanja, and Ivica Stern. "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system." *Applied Surface Science* 199.1-4 (2002): 83-89.
- [80] El-Rehim, SS Abd, Magdy AM Ibrahim, and K. F. Khaled. "4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution." *Journal of Applied Electrochemistry* 29.5 (1999): 593-599.
- [81] Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., & Bentiss, F. "Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium." *Corrosion science* 48.9 (2006): 2831-2842.
- [82] Martinez, S., & Stern, I. "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system." *Applied Surface Science* 199.1-4 (2002): 83-89.

- [83] El-Rehim, SS Abd, Magdy AM Ibrahim, and K. F. Khaled. "4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution." *Journal of Applied Electrochemistry* 29.5 (1999): 593-599.
- [84] Bouklah, M., Benchat, N., Hammouti, B., Aouniti, A., & Kertit, S. "Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H₂SO₄." *Materials Letters* 60.15 (2006): 1901-1905.
- [85] Li, X., & Mu, G. "Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM." *Applied Surface Science* 252.5 (2005): 1254-1265.
- [86] Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S., & Pan, F. "Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel." *Corrosion Science* 63 (2012): 82-90.
- [87] Zhang, F., Pan, J., & Claesson, P. M. "Electrochemical and AFM studies of mussel adhesive protein (Mefp-1) as corrosion inhibitor for carbon steel." *Electrochimica Acta* 56.3 (2011): 1636-1645.
- [88] Quraishi, M. A., and R. Sardar. "Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles." *Materials chemistry and physics* 78.2 (2003): 425-431.
- [89] Stoyanova, A., G. Petkova, and S. D. Peyerimhoff. "Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds." *Chemical Physics* 279.1 (2002): 1-6.
- [90] Obi-Egbedi, N. O., Essien, K. E., Obot, I. B., & Ebenso, E. E. "1, 2-Diaminoanthraquinone as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: weight loss and quantum chemical study." *Int. J. Electrochem. Sci* 6 (2011): 913-930.
- [91] Gaussian 09, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009
- [92] Amin, M. A., Ahmed, M. A., Arida, H. A., Kandemirli, F., Saracoglu, M., Arslan, T., & Basaran, M. A. "Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic

- surfactants of the TRITON-X series—Part III. Immersion time effects and theoretical studies." *Corrosion Science* 53.5 (2011): 1895-1909.
- [93] Ezeoke, A. U., Adeyemi, O. G., Akerele, O. A., & Obi-Egbedi, N. O. "Computational and experimental studies of 4-aminoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution." *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (2012): 534-553.
- [94] Fukui, K., Yonezawa, T., & Shingu, H. "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons." *The Journal of Chemical Physics* 20.4 (1952): 722-725.
- [95] Öğretir, C., B. Mihci, and G. Bereket. "Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors." *Journal of Molecular Structure: Theochem* 488.1-3 (1999): 223-231.
- [96] El Adnani, Z., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benzakour, M., Benjelloun, A. T., & Touhami, M. E. "DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-thiones (RH; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid." *Corrosion Science* 68 (2013): 223-230.
- [97] Şahin, M., Gece, G., Karcı, F., & Bilgiç, S. J. J. A. E. "Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium." *Journal of Applied Electrochemistry* 38.6 (2008): 809-815.
- [98] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenée, M., Traisnel, M., Elfarouk, A., & Vezin, H. "The influence of some new 2, 5-disubstituted 1, 3, 4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach." *Electrochimica Acta* 52.24 (2007): 6865-6872.
- [99] Bahrami, M. J., S. M. A. Hosseini, and P. Pilvar. "Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium." *Corrosion Science* 52.9 (2010): 2793-2803.
- [100] Lukovits, I., E. Kalman, and F. Zucchi. "Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency." *Corrosion* 57.1 (2001): 3-8.
- [101] Outirite, M., Lagrenée, M., Lebrini, M., Traisnel, M., Jama, C., Vezin, H., & Bentiss, F. "ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3, 5-bis (n-pyridyl)-1, 2, 4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution." *Electrochimica Acta* 55.5 (2010): 1670-1681.
- [102] Zarrouk, A., El Ouali, I., Bouachrine, M., Hammouti, B., Ramli, Y., Essassi, E. M., Salghi, R.. "Theoretical approach to the corrosion inhibition efficiency of some quinoxaline derivatives of steel in acid media using the DFT method." *Research on Chemical Intermediates* 39.3 (2013): 1125-1133.
- [103] Cao, Z., Tang, Y., Cang, H., Xu, J., Lu, G., & Jing, W. "Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies." *Corrosion Science* 83 (2014): 292-298.

- [104] Roque, J. M., Pandiyan, T., Cruz, J., & García-Ochoa, E. "DFT and electrochemical studies of tris (benzimidazole-2-ylmethyl) amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface." *Corrosion Science* 50.3 (2008): 614-624.
- [105] Feng, L., Yang, H., & Wang, F. "Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca (OH) 2 solution." *Electrochimica Acta* 58 (2011): 427-436.
- [106] Murulana LC, Singh AK, Shukla SK, Kabanda MM, Ebenso EE. Experimental and quantum chemical studies of some bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51.40 (2012): 13282-13299.
- [107] Rodriguez-Valdez LM, Martínez-Villafañe A, Glossman-Mitnik D. Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 713.1-3 (2005): 65-70..
- [108] Gao G, Liang C. Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochim. Acta.* 52.13 (2007): 4554-4559.
- [109] Tanak H, Ađar A, Yavuz M. Experimental and quantum chemical calculation studies on 2-[(4-Fluorophenylimino) methyl]-3, 5-dimethoxyphenol. *J. Mol. Model.* 16.3 (2010): 577-587.
- [110] Olasunkanmi LO, Obot IB, Kabanda MM, Ebenso EE. Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Experimental and theoretical studies. *J. Phys. Chem. C.* 119.28 (2015): 16004-16019.
- [111] Peme, T., Olasunkanmi, L., Bahadur, I., Adekunle, A., Kabanda, M., & Ebenso, E. "Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: gravimetric, electrochemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions." *Molecules* 20.9 (2015): 16004-16029.
- [112] Dibetsoe, M., Olasunkanmi, L., Fayemi, O., Yesudass, S., Ramagathan, B., Bahadur, I., Ebenso, E. "Some phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in acidic medium: Experimental, quantum chemical calculations, QSAR studies and synergistic effect of iodide ions." *Molecules* 20.9 (2015): 15701-15734.
- [113] Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., & Takriff, M. S., Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3331–3340.

- [114] Danaee, I., Ghasemi, O., Rashed, G. R., Awei, M. R., & Maddahy, M. H. "Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations." *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013): 247-259.
- [115] Ahamad, I., Quraishi, M. A. Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: an efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2006–2013.
- [116] Danaee, I., Ghasemi, O., Rashed, G. R., Awei, M. R., & Maddahy, M. H. "Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations." *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013): 247-259.
- [117] Dibetsoe, M., Olasunkanmi, L., Fayemi, O., Yesudass, S., Ramagathan, B., Bahadur, I., Ebenso, E. "Some phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in acidic medium: Experimental, quantum chemical calculations, QSAR studies and synergistic effect of iodide ions." *Molecules* 20.9 (2015): 15701-15734.
- [118] Gökhan, G. "The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies." *Corrosion Science* 50 (2008) 2981–2992.
- [119] Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., & Kardaş, G. "Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution." *Corrosion Science* 53.9 (2011): 2902-2913.
- [120] Awad, M. K., R. M. Issa, and F. M. Atlam. "Theoretical investigation of the inhibition of corrosion by some triazole Schiff bases." *Materials and corrosion* 60.10 (2009): 813-819.
- [121] Issa, R. M., M. K. Awad, and F. M. Atlam. "DFT theoretical studies of antipyrine Schiff bases as corrosion inhibitors." *Materials and corrosion* 61.8 (2010): 709-714.
- [122] Jafari, H., Danaee, I., Eskandari, H., & RashvandAwei, M. "Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N2O2 schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl." *Journal of Materials Science & Technology* 30.3 (2014): 239-252.
- [123] Hasanov, R., Bilge, S., Bilgiç, S., Gece, G., & Kılıç, Z. "Experimental and theoretical calculations on corrosion inhibition of steel in 1 M H2SO4 by crown type polyethers." *Corrosion Science* 52.3 (2010): 984-990.
- [124] Wang, Hengliang, et al. "DFT study of new bipyrazole derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors." *Journal of molecular modeling* 13.1 (2007): 147-153.
- [125] Udhayakala, P., and T. V. Rajendiran. "A theoretical evaluation on benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors on mild steel." *Der Pharma Chem* 7.1 (2015): 92-99.
- [125] Udhayakala, P., and T. V. Rajendiran. "A theoretical evaluation on benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors on mild steel." *Der Pharma Chem* 7.1 (2015): 92-99.

- [126] Lukovits, I., E. Kalman, and F. Zucchi. "Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency." *Corrosion* 57.1 (2001): 3-8.

Conclusion Générale

Conclusion générale:

Cinq nouveaux inhibiteurs de type bases de Schiff tels que le N,N-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (2,3-DHDPM), N,N-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (2,4-DHDPM) and N,N-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (2,5-DHDPM), N,N-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (2,5-DHDPS) et N,N-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (2,5-DHDPS) ont été synthétisés et caractérisés par RMN 1H, spectroscopie FT-IR et analyse élémentaire. Le comportement d'inhibition des SB contre la corrosion de X52 MS dans du HCl 1 M a été élaboré via des techniques d'impédance électrochimique et potentiodynamique, qui ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La corrosion de l'acier X52 dans le milieu agressif d'acide HCl 1M est considérablement réduite par l'ajout des cinq bases de Schiff tetrahydroxylés testés. L'efficacité d'inhibition des inhibiteurs a augmenté en fonction de la concentration. En outre, il a été constaté que le 5-DHDPS est doté du meilleur effet d'inhibiteur de la corrosion de X52 dans des conditions acides. Ceci s'explique par la formation d'un film protecteur fortement adsorbé à la surface du métal conformément à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- Les groupes azométhine ($-N = C <$) et phénolique ($= C-OH$) ont révélé que ces composés provoquent un effet modéré sur l'efficacité d'inhibition, mais lorsque le second hydroxyle est fixé sur la position para du salicyaldéhyde avec une coplanarité de ses diverses fractions sp^2 ont conduit à la meilleure conformation induisant l'efficacité d'inhibition.

- Le changement du pont carboné par un hétéroatome (soufre) change considérablement le pouvoir inhibiteur de ces composés. Le composé mono-soufré est pratiquement présente un meilleur rendement en matière d'inhibition que le composé bi-soufré.

- Les études de calcul de la chimie quantique ont montré que l'effet d'inhibition augmentait lorsque les valeurs plus faibles de gap ΔE diminuaient et que les valeurs du moment dipolaire augmentaient. Les résultats de la simulation moléculaire dynamique révèlent que la performance des inhibiteurs suit l'ordre suivant : 5-DHDPS > 2,5-DHDPS > 5-DHDPM > 3-DHDPM > 4-DHDPM en phase aqueuse et sous vide. La simulation MD combinée aux résultats du calcul quantique correspond bien à ceux obtenus expérimentalement. Il est remarquable que cette recherche ait confirmé la validité des utilisations de ces méthodes qui comparent différents

domaines de recherche, tels que l'approche de la chimie quantique, la simulation MD qui découle de la physique classique et de la chimie expérimentale. Ceci est également cohérent avec le paramètre thermodynamique ΔG_{Ads}^0 , affichant des valeurs suggérant que les interactions impliquées dans ce processus peuvent se produire à la fois dans les adsorptions physiques et chimiques.

- L'analyse de surface prouve la capacité de protection des molécules de bases de Schiff à la surface du métal, démontrée par les analyses SEM et EDX suggérant la génération d'un film protecteur sur la surface de la MS.

- Comme perspective de ce travail, on peut greffer une chaîne latérale contenant un substituant alkyle ou alkenyle, pour augmenter l'hydrophobicité de ces composés et ayant comme effet d'éloigner les molécules d'eau de l'interface de double couche afin de contrôler les processus de corrosion provoquée par les molécules d'eau.

- Ainsi, on peut envisager leurs emplois comme des antioxydants efficaces vis-à-vis les radicaux libres, ceci est soutenu par la présence de deux groupements hydroxyles, qui peut jouer le rôle d'un piègeur des radicaux libres.

Abstract

The effect of five new tetrahydroxylated Schiff bases Salen-like *N,N*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (**2,3-DHDPM**), *N,N*-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (**2,4-DHDPM**) and *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (**2,5-DHDPM**) *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenyldisulfide (**5-DHPS**) et *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (**5-DHPSS**) against the corrosion of mild steel in 1 M HCl was investigated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy studies. The inhibition efficiency increases with the concentration of the compound, suggesting that their anticorrosive inhibition is depending on their concentrations and their own molecular structure. Tafel plots disclosed that these molecules are the mixed- type. Among these position-isomers ortho-, meta- and para-hydroxyl group, the p-hydroxylated inhibitor was found to have the best efficiency as inhibitor. The molecules adsorption on a mild steel surface seems to be spontaneous following Langmuir's isotherm. Atomic force microscopy, Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed for metal surface examinations. Quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation were used, beneficial to correlate the inhibition efficiency found experimentally.

Résumé

L'effet de cinq des bases de Schiff Salen-like *N,N*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (**3-DHPM**), *N,N*-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane, (**4-DHPM**) and *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (**5-DHPM**) *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenyldisulfide (**5-DHPS**) et *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diphenylmethane (**5-DHPSS**) contre la corrosion de l'acier doux en milieu d'HCl 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie électrochimique d'impédance (SIE). L'efficacité inhibitrice (EI) augmente avec la concentration du composé, suggérant que leur inhibition anticorrosive soit selon leurs concentrations et leur propre structure moléculaire. Les courbes de Tafel ont révélé que ces molécules sont de type mixte. Parmi ces position-isomères ortho-, le groupe de méta et de Para.-hydroxyle, l'inhibiteur p-hydroxylé s'est avéré pour avoir la meilleure efficacité comme inhibiteur. L'adsorption de molécules sur une surface d'acier doux semble être spontanée et qui suit l'isotherme de Langmuir. La microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie d'énergie dispersive de rayon X (EDX) ont été réalisées pour l'examen de l'état de surface du métal. Des calculs Quantique et la simulation dynamique moléculaire (MD) ont été employés, bénéfiquement pour corrélérer l'efficacité d'inhibitrice trouvée expérimentalement. **BS1**

المخلص

تأثير خمسة مركبات قواعد شيف رباعي هيدروكسيليدات شبيهة بـ Salen، *N,N*-ثنائي(3,2-ثنائي هيدروكسينيليدان)-4,4-ثنائي فينيل ميثان (**3-DHPM**)، *N,N*-ثنائي(4,4-ثنائي فينيل ميثان) (**4-DHPM**) و *N,N*-ثنائي(5,2-ثنائي هيدروكسينيليدان)-4,4-ثنائي فينيل ميثان (**5-DHPM**)، *N,N*-ثنائي(5,2-ثنائي هيدروكسينيليدان)-4,4-ثنائي فينيل ميثان (**5-DHPS**) و *N,N*-ثنائي(5,2-ثنائي هيدروكسينيليدان)-4,4-ثنائي فينيل ميثان (**5-DHPSS**) ضد تآكل الفولاذ المعتدل في محلول 1 مول من حمض HCl باستخدام منحنيات الاستقطاب الجهدية potentiodynamic ودراسات التحليل الطيفي و مقاومة الكهروكيميائية. تزداد كفاءة التثبيت مع تركيز المركب، مما يشير إلى أن تثبيطها ضد التآكل يعتمد على تركيباتها وبنيتها الجزيئية الخاصة. كشفت قيم معاملات ميل منحني Tafel أن هذه الجزيئات هي من النوع المختلط. ومن بين هذه الأيزومرات الموضعية، ومجموعة meta- و para-hydroxyl، وجد أن منبسط ذو p-hydroxylated يتمتع بأفضل كفاءة تثبيط. امتزاز الجزيئات على سطح صلب معتدل يكون تلقائياً و يتبع ايزوترم لانجميور. تم إجراء الفحص المجهرى للقوة الذرية، الفحص المجهرى الإلكتروني (SEM) والتحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لفحوصات سطح المعادن. تم استخدام الحسابات الكيميائية الكمية ومحاكاة الديناميكيات الجزيئية (MD)، بصفة مفيدة لربط كفاءة التثبيت المحسوبة تجريبياً.