

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Science de la Matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie Macromoléculaire
Domaine : Science de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire
Thème

Synthèse de quelques Complexes Organométalliques et leurs Effets comme des agents inhibiteurs de corrosion

Présenter par :

Melle : MATALLAH Sabah

Melle : SENNI Asmaà

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Dr. Ramdani Nassima	M.C.B	UAT.B.B (Ain Témouchent)	Président
Dr. Beldjilali Mohamed	M.C.B	UAT.B.B (Ain Témouchent)	Examineur
Dr. Belkhadem Fatima	M.C.B	UAT.B.B (Ain Témouchent)	Encadrant
Dr. Taieb Brahimi Fawzia	M.C.A	ESGEE (Oran)	Co-encadrant

Année universitaire 2021/2022

Remerciement

Nous souhaiterions tout d'abord remercier l'Université de - Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent en général et à laboratoire des sciences en particulier qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au niveau de deux Laboratoires :

laboratoire de Chimie Organique Bioactive à l'Université des Sciences et de la Technologie MB «USTO-MB » et laboratoire de l'Ecole supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran (ESGEE Oran).

Nous tenons à remercier vivement nos encadrant **Belkhadem Fatima** à l'Université de Belhadj Bouchaib Ain Témouchent et **Taieb Brahimí Fawzia** à l'Ecole supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran (ESGEE Oran) pour l'aide qu'elles ont fournie et les connaissances qu'elles ont su nous transmettre. Nous les remercions également pour leurs disponibilités et la qualité de leurs conseils.

Nous remercions les membres du jury **Dr. Ramdani Nassima** et **Dr. Beldjilali Mohamed** de nous avoir honorés en acceptant de juger notre travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mme Abed Karima** du laboratoire de Chimie Organique Bioactive pour son temps consacré et ses précieux conseils.

Nous voudrions remercier également l'ensemble des membres du laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien.

Merci également à tous ceux qui, un jour ou l'autre, nous ont offert leur amitié et des moments inoubliables tout au long de notre cursus universitaire.

Enfin, Nous ne pourrions oublier de remercier du fond du cœur nos parents, nos frères, nos sœurs, nos familles et nos amis pour nous avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens, leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

Pour ma Mère qui représente la lumière de notre existence L'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Pour mon père qui il y a Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous, Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A Mes chers frères et sœurs : Abdel Baki, Nadir, Walaà et Ismahen .

A ma collègue Asma qui a partagé le travail avec moi.

A ma chère copine Ikram Merci d'être toujours présente à mes côtés et de m'avoir continuellement encouragé.

A toute ma famille qui m'a soutenu avec encouragements et les prières.

A mes copines : Rahma, Sofia et Mouna Mercie pour le courage, les sourires, le bonheur, et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

Sabah

Dédicace

Mon cher père, école de mon enfance et berceau de ma culture. Qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les bonnes. Tes conseils ont toujours ma raison de vivre, mes sources de force, d'inspiration, de courage et d'espoirs. Que DIEU le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A ma très chère mère : Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes sœurs Soulef et Roeya Je prie Dieu, le tout puissant, de vous protéger et de vos procurer santé, bonheur et longue vie.

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

A ma collègue Sabah qui a partagé le travail avec moi.

A la mémoire de mon grand père, j'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie, vous être toujours présents dans mon esprit et dans mon cœur.

Mes copines Ikram, Bouchra, Zaineb, Amel, Chaimaà, Imene et Ikram, je vous remercie pour le courage, le sourire, le bonheur, et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

Asmaà

Liste des Schéma

Schéma A 1: La réaction de formation des imines des bases de Schiff.	5
Schéma A 2: Quelques exemples de ligands selon leurs Classification ⁵	6
Schéma A 3: Pouvoir antimicrobien de base de Schiff dérivé de 2,4-dinitro-benzo- hydrazide..	7
Schéma A 4: Synthèse de 4-amino-N-(substitué-benzylidène)-benzohydrazide.	7
Schéma B1: La réaction de synthèse de ligands base de SchiffL1-L3.	30
Schéma B2: La réaction de synthèse de complexes ML1-ML3.	32

Liste des Tableaux

Tableau A 1: Classification des complexes.....	8
Tableau B 1: Caractéristiques des produits chimiques et les solvants utilisés.	26
Tableau B 1: Caractéristique physique de ligands préparés	31
Tableau B 2: Caractéristique physique de complexes organométalliques préparés	33
Tableau B 1: Composition chimique de l'acier au carbone XC18 (% massique).	35
Tableau C 1: Données spectrales d'IR des différents ligands (L1-L3).	39
Tableau C 2: Données spectrales d'IR des différents ligands et leurs complexes correspondants (ZnL1-ZnL3).	43

Liste des figures

Figure A 1: Formation d'un complexe de coordination.	4
Figure A 2: Structure de base de Schiff.	5
Figure A 3: Base de Schiff dérivés de quinazolinone.	8
Figure A 4: Base de Schiff dérivés d'isonicotinohydrazide.	8
Figure A 5: Base de Schiff dérivés de 2,4-dinitrophényle.	8
Figure A 6: Sulfate de cuivre.	9
Figure A 7: Sulfate de fer.	10
Figure A 8: Sulfate de zinc.	10
Figure A 9: Quelques complexes naturels.	12
Figure A 10: Complexe dérivé de 1,2-phénylène-diamine.	13
Figure A 11: Complexe organométallique issues de thiophène-3-carboxylate avec le cobalt.13	
Figure A 12: Complexe substitué de N-(méthyl-2-benzimidazolmethylidène)-2-hydroxyanaline.	14
Figure A 13: Complexe substitué de Fe(II) dérivés de ligand pyrazole.	14

Figure A 14:Complexe de ruthénium.	15
Figure A 15:Corrosion des métaux.	18
Figure A 16:Processus de corrosion électrochimique du fer dans l'acide chlorhydrique ⁶	19
Figure A 17:Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique ¹⁵	22
Figure A 18:Base de Schiff dérivé de naphthalène-2-ol.	23
Figure A 19:Effet inhibiteur de corrosion de ligand dérivé de pyridine-3-carbonitrile.	23
Figure A 20: Agent anticorrosion de quelques complexes bimétalliques.	24
Figure A 21:Complexes métalliques issus de cobalt (II) à partir de bis thiourée-phthalate....	24
Figure B 1 : Appareil electrothermal9100 de point de fusion	27
Figure B 2:Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.	27
Figure B 3: Montage de la Chromatographies sur Couche Mince.....	28
Figure C 1: Structure de l'hydrazide aromatique.	37
Figure C 2:Le spectre IR de 2-chloro-3,5-dinitro-benzoïque hydrazide	37
Figure C 3: Le spectre UV de 2-chloro-3,5-dinitro-benzoïque hydrazide.	38
Figure C 4: Les structures de différents ligands (L1-L3).	38
Figure C 5: Le spectre IR de ligand L1.	39
Figure C 6: Le spectre IR de ligand L2.	40
Figure C 7 : Le spectre IR de ligand L3.	40
Figure C 8: Le spectre UV de ligand (L1).	41
Figure C 9: Le spectre UV de ligand (L2.)	41
Figure C 10: Le spectre UV de ligand (L3).	42
Figure C 11: Le spectre IR de complexe (ZnL1).	44
Figure C 12: Le spectre IR de complexe (ZnL2).	44
Figure C 13: Le spectre IR de complexe (ZnL3).	45
Figure C 14: Mise en évidence de la formation du complexe (ZnL1).	46
Figure C 15: Mise en évidence de la formation du complexe (ZnL2).	46
Figure C 16: Mise en évidence de la formation du complexe(ZnL3).	47
Figure C 17: Les structures proposées de complexes préparés.	47
Figure C 1:Les différentes étapes suivies lors des essais de l'étude gravimétrique.	50
Figure C 2:Vitesse de corrosion des composés testés dans une solution de HCl (1 N) à la température T=30° C.....	51
Figure C 3: Efficacité inhibitrice de corrosion des composés testés dans une solution de HCl (1 N) à la température T=30° C.	51

Liste d'Abréviations

- **REACTIFS**

EtOH : Ethanol

MEOH : Méthanol

C₇H₆O : Benzaldéhyde

C₃H₆O : Acétone

C₆H₁₂ : Cyclohexane

C₂H₄O₂ : Acide acétique

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

- **CHROMATOGRAPHIE ET SPECTROSCOPIE**

CCM : Chromatographie sur couche mince

R_f : Rapport frontal.

IR : Infrarouge.

UV-vis : Ultraviolet-visible.

R : rendement

- **UNITES ET CONSTANTES PHYSIQUES**

° C : Degrés Celsius

min : minute

g : Gramme

h : Heures

M : Masse Molaire

T_f : Point de fusion

Mg : Milligramme

mmol : Millimoles

mL : millilitre

µg/mL : Microgramme/millilitre

M : Molarité

V corr. : Vitesse de corrosion

E% : Efficacité inhibitrice

M : masse d'échantillon

Cm : Centimètre

SOMMAIRE

Introduction Général:	1
Les Références :	3

Chapitre A.I: Bibliographie sur les Bases de Schiff et les Complexes Organométalliques

Introduction :	4
I.1 Définition du complexe de coordination :	4
I.2 Définition d'un ligand :	4
II. Les Bases de Schiff et leurs domaines d'application :	5
II.1 Introduction :	5
II.2 Classification des ligands :	5
II.3 Domaines d'application de bases de Schiff:	6
III. Les métaux de transition :	9
III.1 Caractéristiques communes des métaux de transition :	9
III.2 Quelques exemples de métaux de transition :	9
IV. Les types de complexes organométalliques :	11
V. L'application des complexes organométallique :	12
V.1 En application biologique :	13
V.2 En polymère :	15
V.3 En catalyse chimique :	15
Les références:	16

Chapitre A.II : Corrosion et les Inhibiteurs de Corrosion

Généralités sur la corrosion :	18
I. Prévention et lutte contre la corrosion :	19
II. Prévention de corrosion par les inhibiteurs :	20
III. Classes des inhibiteurs :	20
III.1 La nature des molécules inhibitrices :	21
III.1.1 Les inhibiteurs organiques :	21
III.1.2 Les inhibiteurs minéraux :	21
III.2 Mécanisme réactionnel mis en jeu pour les inhibiteurs organiques :	21
IV. Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion :	22
V. Application des complexes organométallique comme inhibiteur de corrosion :	22
Les Références:	25

Chapitre B.I: Technique et Appareillage utilisés

Introduction.....	26
I. Matériels de synthèse :	26
I.1 Montage de synthèse :	26
I.2 Réactifs et solvants utilisés :	26
II. Méthode de caractérisation :	27
II.1 Point de fusion :	27
II.2 Spectrophotométrie UV-Visible :	27
II.3 Spectroscopie infrarouge	28
II.4 Chromatographie sur couche mince (CCM) :	28
Références bibliographique	29

Chapitre B.II: Synthèse des ligands et Leurs Complexes Correspondant

Introduction :	30
I. Mode opératoire :	30
I.1 Synthèse de ligand de base de Schiff(L1-L3) :	30
I.2 :Synthèse de complexes organométalliques correspondants (ML1-ML3)	31
Référence :	34

Chapitre B.III Essais de Corrosion et Conditions expérimentales

I. Essais de corrosion et conditions expérimentales	35
I.1 Préparation des solutions inhibitrices et le milieu corrosif :	35
I.2 Matériaux :	35
I.3 Étude gravimétrique :	35
I.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :	36
I.4.1 Observations visuelles des surfaces :	36
I.4.2 Méthode par perte de masse :	36

Chapitre C.I : Résultats et Discussions de Synthèse

Identification Spectrale des produits synthétisés :	37
I.1 Spectroscopie infrarouge de l'hydrazide aromatique :	37
I.2 Spectroscopie UV de l'hydrazide aromatique :	38
I.3 Spectroscopie infrarouge des ligands bases de Schiff synthétisés (L1-L3) :	39
I.4 Spectroscopie UV de ligands préparés (L1-L3) :	41

I.5	Spectroscopie infrarouge des différents complexes synthétisés (ZnL) :.....	43
I.5.1	IR de complexes organométallique de ZnL1, ZnL2 et ZnL3 :	43
I.5.2	Spectroscopie UV des différents complexes synthétisés (ML) :	46
	Conclusion :	47
	Références	48

Chapitre C.II : Test Contre Corrosion

	Introduction :	49
I.	Technique gravimétrique :.....	49
	Références	52
	Conclusion générale	53
	Résumé	
	Abstract	

Introduction Général:

Beaucoup des recherches ont été consacrées à la synthèse et au développement de nouvelles molécules capables de s'hybrider sélectivement ou bien d'interférer avec les processus biologiques pendant les dernières années. Ces synthèses s'articulent essentiellement autour de la chimie des hétéroatomes, notamment celle de l'imine appelé la base de Schiff.

Elles constituent une classe de ligands très importante en chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes organométalliques présentent plusieurs centres d'intérêt, en raison de la diversité de leurs structures, et de leurs propriétés électroniques et magnétiques ¹⁻³. Par ailleurs, ces complexes ont beaucoup d'applications, notamment en industrie comme inhibiteur de corrosion, des modèles pour catalyseur hétérogène, réactifs pour la synthèse organique, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), ainsi comme médicaments et en biologie leurs propriétés antibactérienne, antifongique anti-inflammatoires et anticancéreuses ont été testées avec succès ⁴.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation de bases de Schiff ainsi que leurs complexes correspondants avec les métaux de transition comme le cuivre, le zinc et le fer ensuite faire l'évaluation de l'activité antifongique ainsi que l'application comme des agents inhibiteurs de corrosion.

Ce mémoire outre l'introduction générale, se divise en trois parties **A**, **B** et **C**.

- ✓ La partie **A** possède deux chapitres. Le premier chapitre contenant un rappel bibliographique donnant un aperçu sur les bases de Schiff et leurs complexes organométalliques ainsi que leurs importances biologiques et leurs applications en catalyse. Le deuxième chapitre est basé sur la généralité sur la corrosion et inhibiteurs de corrosion citant quelques exemples de complexes qui sont testés comme inhibiteur de corrosion.

Introduction Général

- ✓ La partie **B** présente les appareillages et les techniques ainsi que la partie expérimentale qui regroupe toute les expériences que ce soit la synthèse des ligands avec leurs complexes correspondants et l'expérimentale de l'évaluation biologique ainsi que les conditions expérimentales des essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des complexes synthétisés.
- ✓ la partie **C** comporte toutes les interprétations et les discussions des résultats concernant : la synthèse des composés cités ultérieurement et leurs complexes correspondants ainsi que leurs activités antifongiques.

Les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier XC18 par les complexes synthétisés dans le milieu agressif HCl à 1M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion et la température).

Enfin une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives.

Références bibliographique :

- (1) Abd-Elzaher, M. M.: Synthesis and spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their nickel, copper and zinc complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2000**.
- (2) Garg, B.; Kumar, D. N.: Spectral studies of complexes of nickel (II) with tetradentate schiff bases having N₂O₂ donor groups. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**.
- (3) Djebbar-Sid, S.; Benali-Baitich, O.; Deloume, J.: Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of cobalt (II) and cobalt (III): O₂⁻ complexes, respectively, with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. *Journal of molecular structure* **2001**.
- (4) Gupta, N. K.; Verma, C.; Quraishi, M.; Mukherjee, A.: Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids* **2016**.

Partie A
Rappel
bibliographique

Introduction :

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique comme élément central. Elle a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications industrielles et catalytiques, mais également dans le domaine pharmacologique en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes.

I.1 Définition du complexe de coordination :

La notion du complexe a été introduite pour la première fois par le père de la chimie de coordination «Alfred Werner» à la fin du XIX siècle pour lequel il a obtenu le Prix Nobel de chimie en 1913 ¹.

Un complexe est défini comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (M) (d'habitude métallique) entouré d'un ou de plusieurs ligands(L) ².

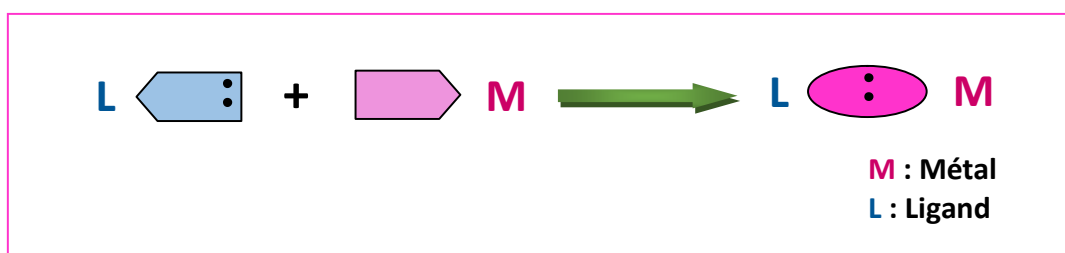


Figure A 1:Formation d'un complexe de coordination.

I.2 Définition d'un ligand :

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier). Ils sont des atomes ou des molécules qui, au moins formellement, peuvent être considérés comme des donateurs d'électrons envers un atome accepteur d'électron. Ces molécules comme les bases de Schiff ou atomes qui entourent l'atome central sont appelées des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques ².

II. Les Bases de Schiff et leurs domaines d'application :

II.1 Introduction :

Les bases de Schiff constituent une classe importante de produits organiques, obtenues par condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire. Les premières synthèses de ce type de composés «imine » ont été réalisées en 1864 par Schiff³. Elles sont des composés contenant le groupe azométhine (-HC=N-). Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration⁴.

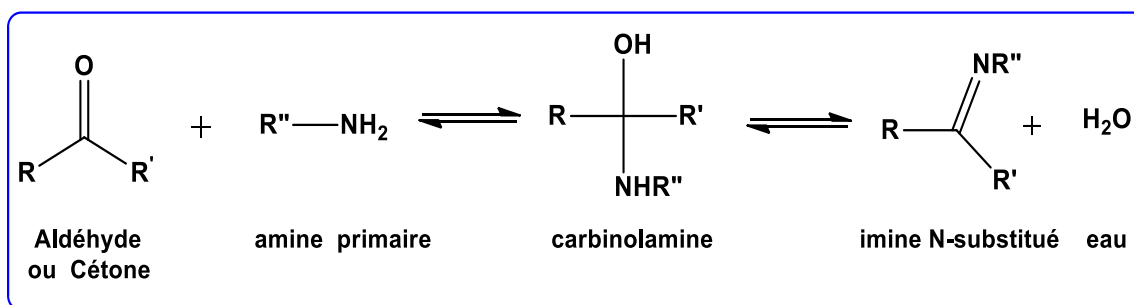


Schéma A 1: La réaction de formation des imines des bases de Schiff.

Les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azométhine (-HC=N-).

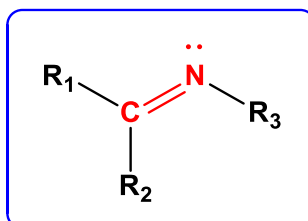


Figure A 2: Structure de base de Schiff.

II.2 Classification des ligands :

À la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands de bases de Schiff selon plusieurs structures (Voir Schéma A.2) :

- Les ligands mono dentés : n'engagent qu'une liaison avec le métal.
- Les ligands bidentés : formant deux liaisons avec le centre métallique).
- Les ligands tridentés : (formant trois liaisons avec le centre métallique).

- Les ligands tétradentés :(formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- Les ligands pentadentés : (formant cinq liaisons avec le centre métallique).
- Les ligands hexadentés : (formant six liaisons avec le centre métallique).
- Les ligands polydentés : formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs.

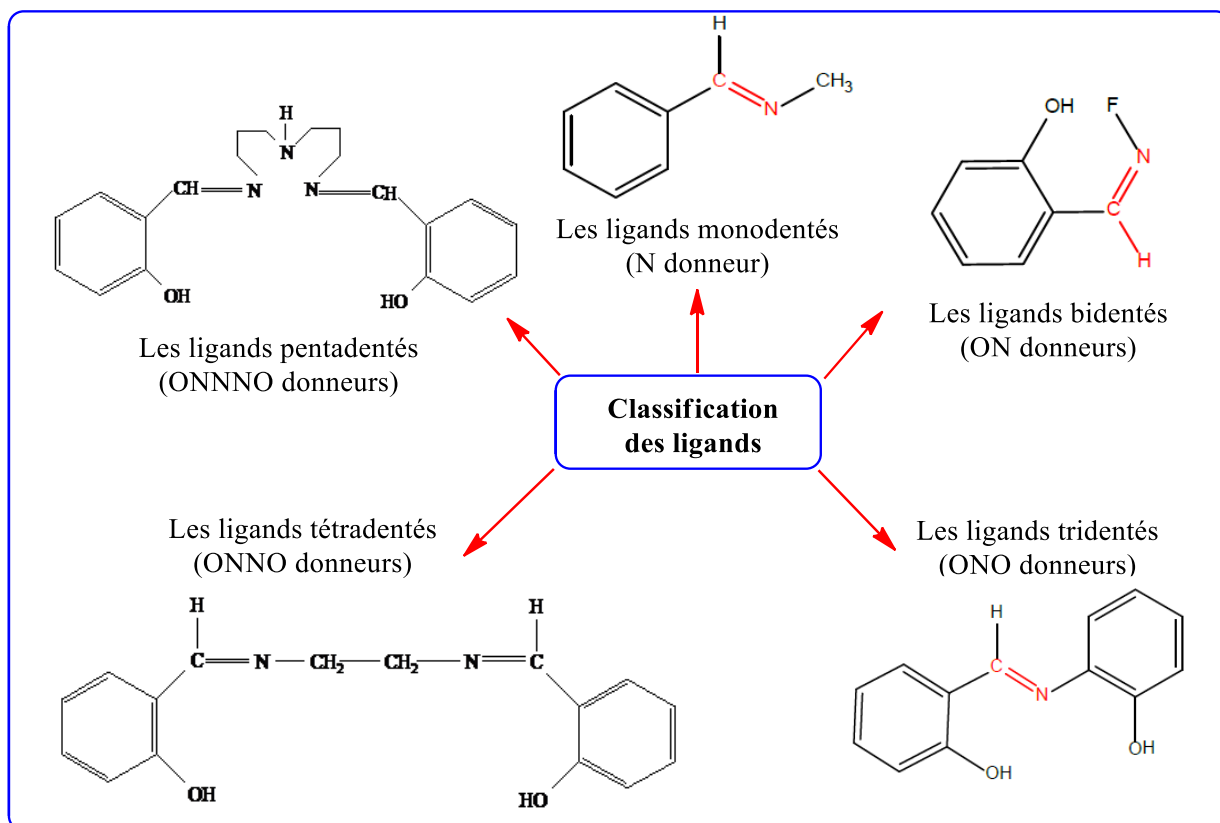


Schéma A 2: Quelques exemples de ligands selon leurs Classification⁵.

II.3 Domaines d'application de bases de Schiff:

Vu la diversité de leurs structures et de leurs propriétés, les bases de Schiff sont enfin utilisées dans plusieurs domaines : biologique comme agent antibactérien, antifongique, antituberculeux, anticancéreux ⁶, aussi dans les applications industrielles et la catalyse.

Par ailleurs les propriétés biologiques des bases de Schiff peuvent être attribuées à différents groupement présents dans leurs structures, à savoir : l'hydroxyle (OH), méthoxy (OCH₃), les halogènes (F, Cl, Br, I) ainsi qu'à certains hétéroatomes constituant les parties cycliques de la molécule, tels que l'azote (N), l'oxygène (O) et le soufre (S) ⁶.

En 2010, Kumar *et coll.* ont synthétisé la base de Schiff à partir de 2,4-dinitro-benzo-hydrazide avec différentes aldéhydes substitués en présence l'acide acétique, ils ont montré une activité antibactérienne puissante contre *Staphylococcus aureus* et un pouvoir antifongique intéressant *vis-à-vis Candidas Albicans*⁷.

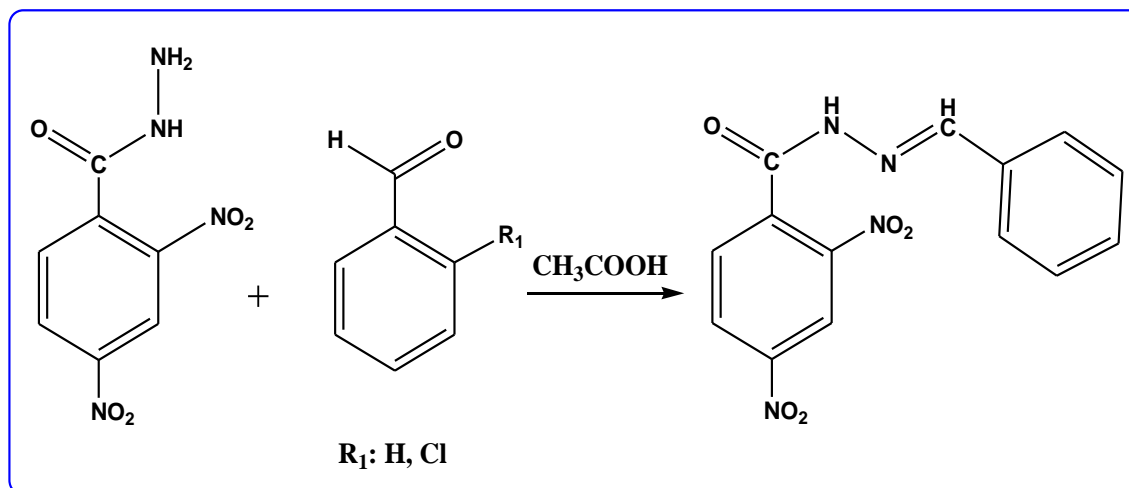


Schéma A 3: Pouvoir antimicrobien de base de Schiff dérivé de 2,4-dinitro-benzo- hydrazide.

En 2021, la même équipe a synthétisé d'autres molécules de bases de Schiff dérivés de 4-amino-N-(substitué-benzylidène)-benzohydrazide qui ont présenté une activité considérable contre quelques souches bactériennes⁸.

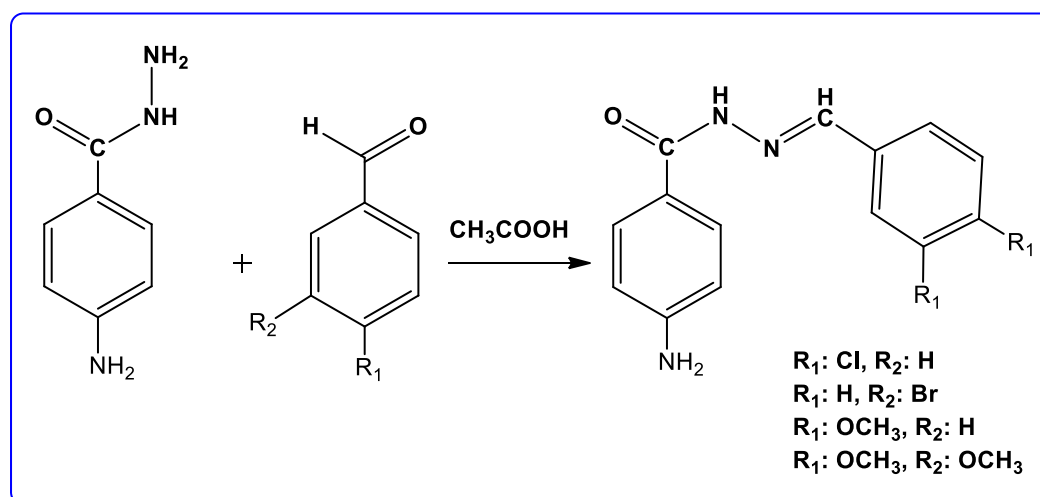


Schéma A 4: Synthèse de 4-amino-N-(substitué-benzylidène)-benzohydrazide.

Rakesh, K *et coll.* ont basé sur la synthèse d'une série de bases de Schiff dérivés de quinazolinone et ces molécules ont présenté une excellente activité anti-inflammatoire *in vitro*, avec des valeurs IC_{50} 84, 67 $\mu M/mL$ respectivement, beaucoup mieux que la référence standard qui est l'aspirine ($IC_{50} = 166 \mu M/mL$). La CI_{50} a été déterminée pour les composés présentant une concentration d'inhibition supérieure à 50%⁹.

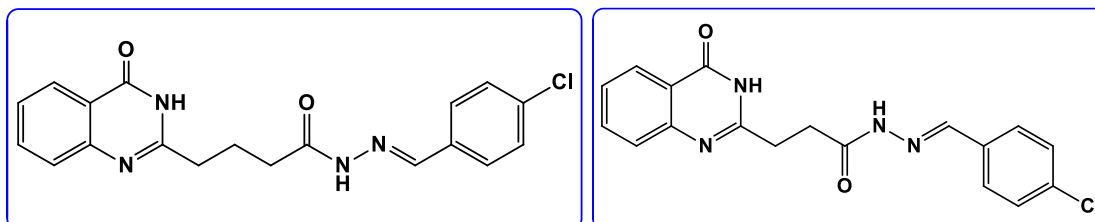


Figure A 3: Base de Schiff dérivés de quinazolinone.

La synthèse de base de Schiff : thiophène-2-carbaylidene-isonicotinohydrazone a été préparée par le groupe Fuzzaman en 2021 et ils ont remarqué que l'activité antioxydant est modérée par rapport au témoin (vitamine C)¹³.

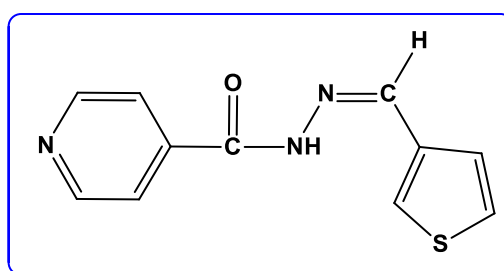


Figure A 4: Base de Schiff dérivés d'isonicotinohydrazone.

Jesmin *et coll.* ont préparé de nouvelle base de Schiff dérivé de 2,4-dinitrophényle. Cette molécule a montré une bonne activité anticancéreuse¹⁰.

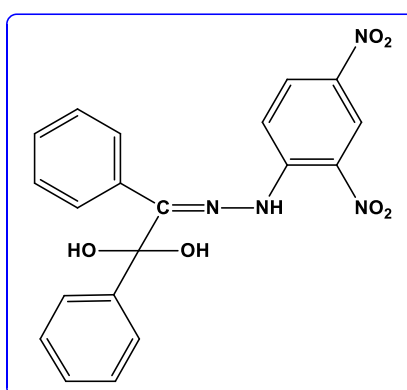


Figure A 5: Base de Schiff dérivés de 2,4-dinitrophényle.

III. Les métaux de transition :

Les métaux de transition jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments s'occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité...etc¹¹.

III.1 Caractéristiques communes des métaux de transition :

- Ils forment des composés colorés.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ce sont des bons catalyseurs.
- Ils peuvent former des complexes.

III.2 Quelques exemples de métaux de transition :

III.2.1 Le Cuivre (Cu) :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Avec l'or, le cuivre pur est le seul métal coloré; il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon¹². Il est aussi appelé le « métal rouge ». Le cuivre est un ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages¹². On peut le trouver sous forme de sulfate de cuivre.



Figure A 6: Sulfate de cuivre.

III.2.2 Le Fer (Fe):

L'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. Le fer est terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux : Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3¹³.



Figure A 7: Sulfate de fer.

III.2.3 Le Zinc (Zn) :

Le zinc est un élément chimique métallique avec symbole (Zn) et poids 65,38. Il a un point de fusion de 419,58 °C et point d'ébullition de 907° C. Le zinc est un métal blanc bleuté brillant. On le trouve dans le groupe II b du tableau périodique. Il est fragile et cristallin à la température ordinaire, mais lorsqu'il est chauffé à entre 110 °C et 150 °C, il devient malléable. C'est un métal assez réactif. Bien qu'il ne soit pas abondant dans la nature, c'est d'une grande importance commerciale¹⁰. Les points de fusion et d'ébullition du zinc sont faibles par rapport à la plupart des métaux.

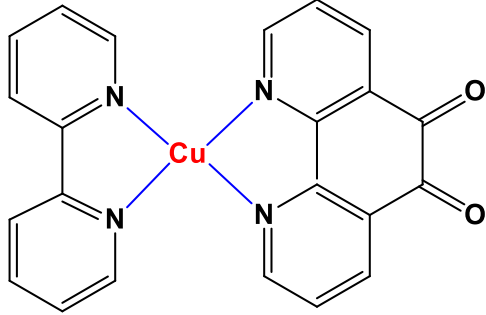
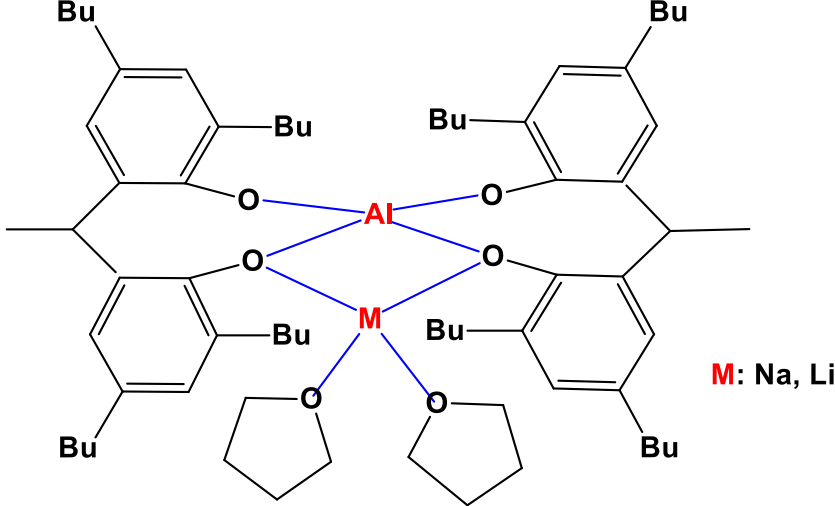
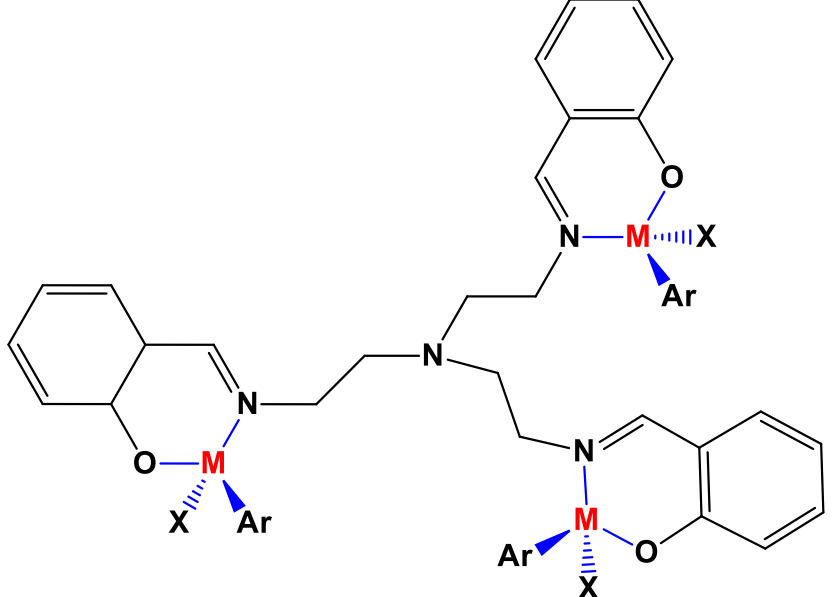


Figure A 8: Sulfate de zinc.

IV. Les types de complexes organométalliques :

Les composés organométalliques sont classés en différents types, notre classification est basée sur le nombre de métal lié avec le ligand correspondant alors on a cité quelques exemples dans ce tableau suivant :

Tableau A 1: Classification des complexes.

<p>Complexe monométallique¹⁰</p>	
<p>Complexe Bimétallique¹¹</p>	 <p>M: Na, Li</p>
<p>Complexe trimétallique¹²</p>	

V. L'application des complexes organométallique :

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées¹⁴. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme

- ✚ La synthèse organique.
- ✚ La biologie.
- ✚ La catalyse.

Il existe quelques exemples des composés organométalliques et de coordination présents dans les organismes vivants tels que la co-enzyme B12, la chlorophylle, l'hémoglobine et les protéines bleues comme l'azurine¹⁴.

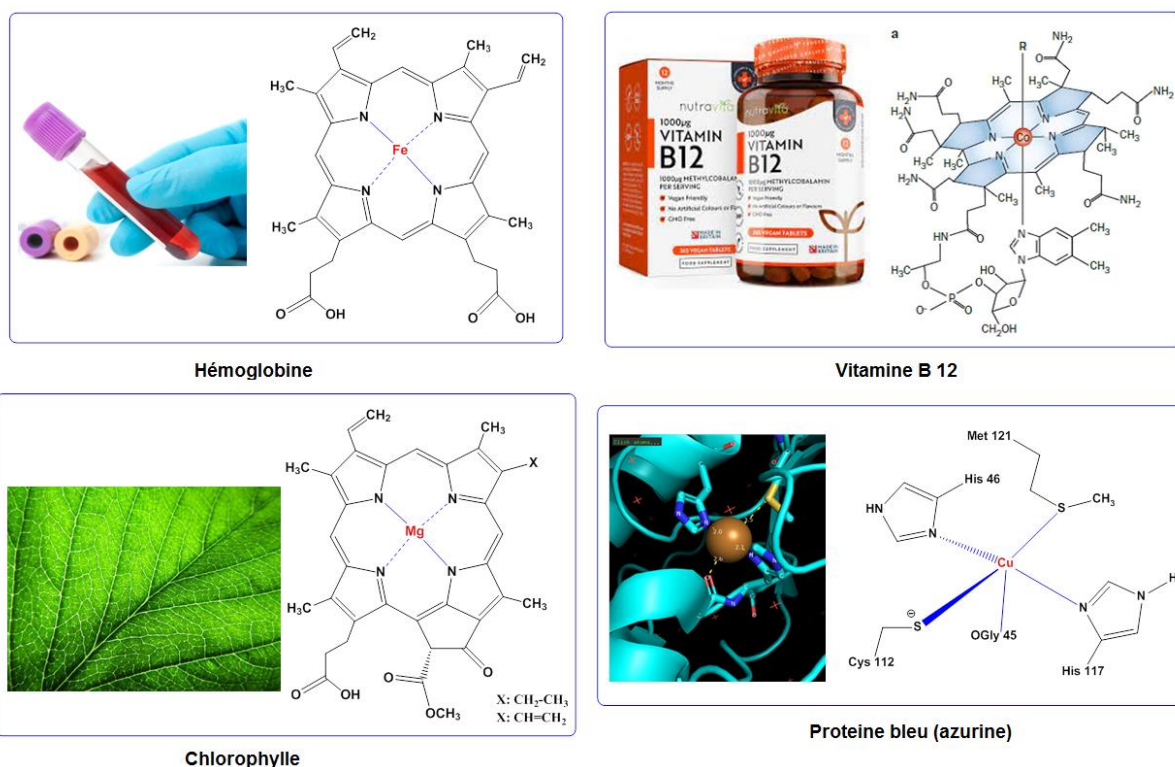


Figure A 9: Quelques complexes naturels.

V.1 En application biologique :

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine.

Naeimi et *coll.* ont basé sur la synthèse de dérivées des complexes à partir bases de Schiff 1,2-phénylène-diamine issues de cuivre (II), Ces complexes ont montré une activité antibactérienne puissante *via* le *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella typhi* et une activité antifongiques *vis-à-vis* *Aspergillus flavus*¹⁵.

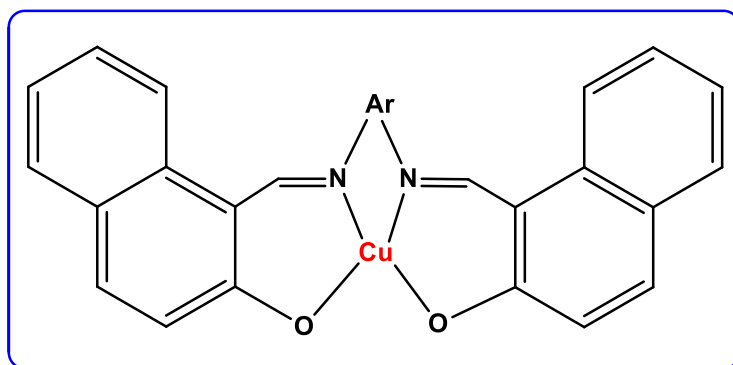


Figure A 10: Complexe dérivé de 1,2-phénylène-diamine.

L'équipe de Bingöl ont déduit que les complexes dérivés de thiophène-3-carboxylate issues de cobalt (II) présentent une activité antioxydante remarquable¹⁶.

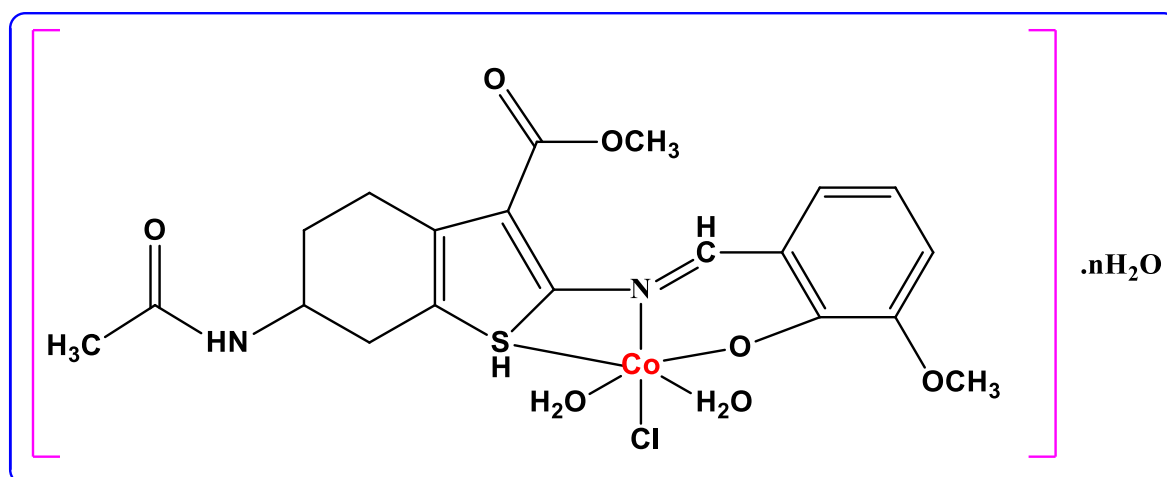


Figure A 11: Complexe organométallique issues de thiophène-3-carboxylate avec le cobalt.

Nouveaux complexes de cuivre substitués de N-(méthyl-2-benzimidazolmethylidene)-2-hydroxyaniline ont été préparés et testés comme agent antioxydant¹⁷.

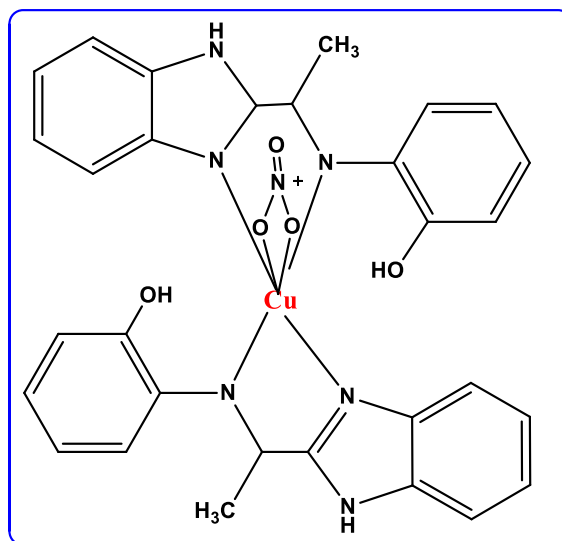


Figure A 12: Complexe substitué de N-(méthyl-2-benzimidazolmethylidene)-2-hydroxyaniline.

En 2015, Hassan *et coll.* ont montré que la série de complexes de Fe(II) dérivés de ligand pyrazole possède une activité antitumorale intéressante¹⁸.

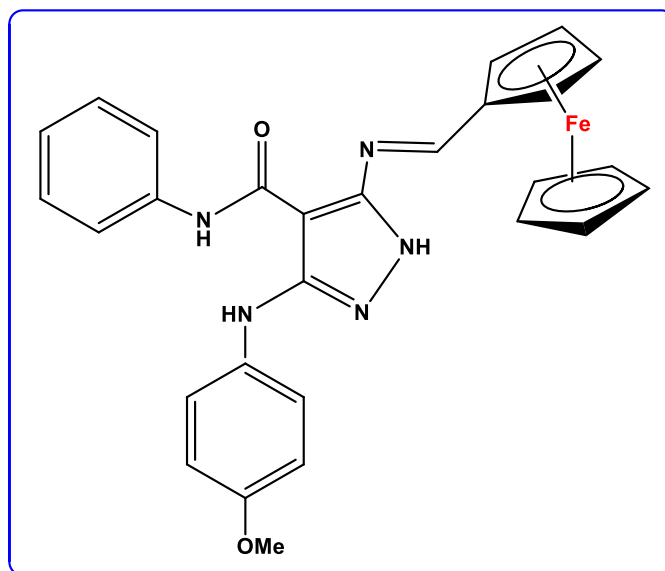


Figure A 13: Complexe substitué de Fe(II) dérivés de ligand pyrazole.

V.2 En polymère :

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de vinyle¹⁹.

V.3 En catalyse chimique :

Les complexes sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés, et notamment :

- ✓ l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénol set les hydrocarbures¹⁹
- ✓ Les complexes de ruthénium sont capables de catalyser des réactions asymétriques et ils sont considérés comme des espèces oxydantes²⁰.

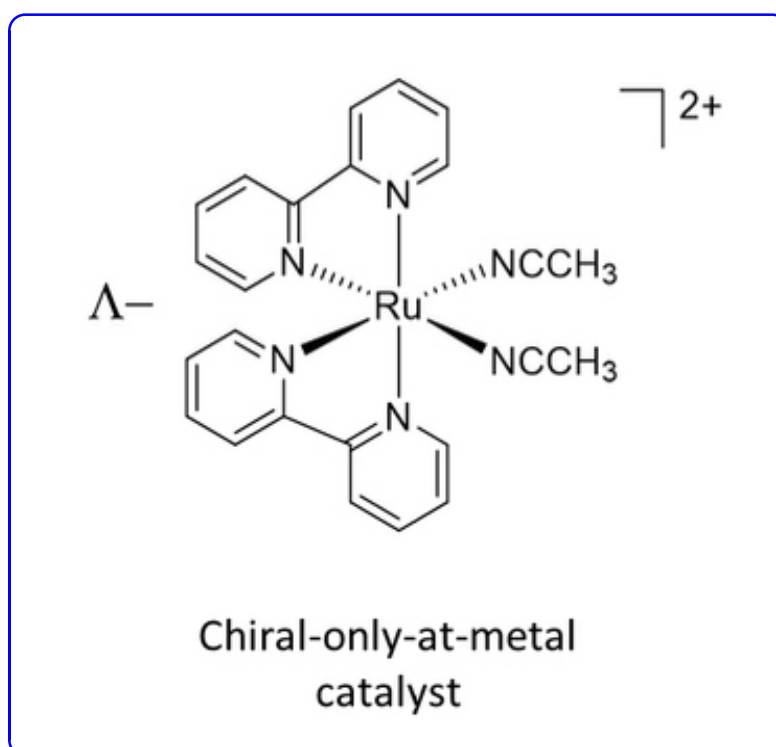


Figure A 14:Complexe de ruthénium.

Références bibliographiques:

- (1) Fox, T.; Berke, H.: The Color of Complexes and UV-vis Spectroscopy as an Analytical Tool of Alfred Werner's Group at the University of Zurich. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2014**.
- (2) Attab, K.; Zouaghi, H.; Bouchene, R.: Structure cristalline et analyse de la surface hirshfield des complexes de coordination a base d'un ligend N/O chelateur. **2020**.
- (3) Begum, T.; Bhat, S. A.; Khan, S. A.; Mohammed, T.: Anticonvulsant and Neurotoxicity Evaluation of Novel Substituted Benzylidene Thioureas and 1, 3-Thiazolidine-3-Carbothioamides.
- (4) Qi, X.; Tang, W.; Gao, S.; Gao, M.; Chen, C.; Zhang, Q.: Design Synthesis and Biological Evaluation of Novel N-Nitro Acid Amide Derivatives as Lead Compounds of Herbicide. *Journal of Chemistry* **2016**.
- (5) Kettle, S. F.: *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*; De Boeck Supérieur, **1999**.
- (6) Aggarwal, B. B.; Vijayalekshmi, R.; Sung, B.: Targeting inflammatory pathways for prevention and therapy of cancer: short-term friend, long-term foe. *Clinical cancer research* **2009**.
- (7) Kumar, D.; Judge, V.; Narang, R.; Sangwan, S.; De Clercq, E.; Balzarini, J.; Narasimhan, B.: Benzylidene/2-chlorobenzylidene hydrazides: Synthesis, antimicrobial activity, QSAR studies and antiviral evaluation. *European journal of medicinal chemistry* **2010**.
- (8) RICHARD, C.: Sir Alexander Fleming, le découvreur de la pénicilline et son biographe André Maurois. *L'Eurobiologiste* **1996**.
- (9) Ashrafuzzaman, M.; Camellia, F. K.; Mahmud, A. A.; Pramanik, M.; Nahar, K.; HAQUE, M.: Bioactive Mixed Ligand Metal Complexes Of Cu (II), Ni (II), And Zn (II) Ions: Synthesis, Characterization, Antimicrobial And Antioxidant Properties. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2021**.
- (10) Jesmin, M.; Ali, M.; Khanam, J.: Antitumour activities of some schiff bases derived from benzoin, salicylaldehyde, amino phenol and 2, 4 dinitrophenyl hydrazine. *Thai Journal of Pharmaceutical Sciences* **2010**.
- (11) Djouani, K.; Lakehal, S.: Prédiction de la stabilité thermodynamique et de la réactivité des complexes EDDS et EDTA. **2020**.

(12) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.: *Advanced inorganic chemistry*; John Wiley and Sons, Inc., **1999**.

(13) Segalen, P.; Ségalen, P.: *Le fer dans les sols*; Orstom, **1964**.

(14) Sharma, P.; Singh, V. K.; Kumar, G.: Synthesis, Antimicrobial Evaluation of Substituted Indole and Nitrobenzenamine based Cr (III), Mn (III) and Fe (III) Metal Complexes. *Drug research* **2021**.

(15) Bingöl, M.; Turan, N.: Schiff base and metal (II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities. *Journal of molecular structure* **2020**.

(16) Bingöl, M. T., N. Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities. *Journal of Molecular Structure* **2020**.

(17) Shah, S. S.; Shah, D.; Khan, I.; Ahmad, S.; Ali, U.; ur Rahman, A.: Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: An updated review. *Biointerf. Res. Appl. Chem.* **2020**.

(18) Hassan, A.S.; Hafez, T.S.; Osman, S.A.; Ali, M.M. Synthesis and in vitro cytotoxic activity of novel pyrazolo[1,5-a]pyrimidines and related Schiff bases. *Turk. J. Chem.* **2015**.

(19) Hakim, A.: synthèse et caractérisation de ligands et complexes des manganèse (ii)-bases de schiff pentadentates du type n, n'-bis (3-aminopropyle) salicyldiiminato études des propriétés électrocatalytiques de complexes de manganèse en présence de l'oxygène moléculaire. Université de M'Sila-Mohamed Boudiaf.

(20) Fontecave, M.; Hamelin, O.; Ménage, S.: Chiral-at-metal complexes as asymmetric catalysts. *Chiral Diazaligands for Asymmetric Synthesis* **2005**.

Généralités sur la corrosion :

L'impact de la corrosion sur la vie quotidienne est un problème majeur, étant donné que la corrosion et la fiabilité des matériaux affectent l'infrastructure publique, les complexes industriels et les principaux secteurs d'activité et de responsabilité gouvernementale¹.

La corrosion est une attaque sur un matériau métallique par réaction avec son environnement. Le concept de corrosion peut également être utilisé dans un sens plus large, où il s'agit d'attaquer des matériaux non métalliques. La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, entraînant la perte de matériau ou la dissolution d'un des constituants de l'environnement dans le matériau. Il comprend également les dommages matériels dus à l'absorption d'un constituant de l'environnement, comme l'absorption d'hydrogène dans l'acier, ce qui provoque la fragilisation et nuit ainsi aux propriétés mécaniques du matériau^{2,3}.

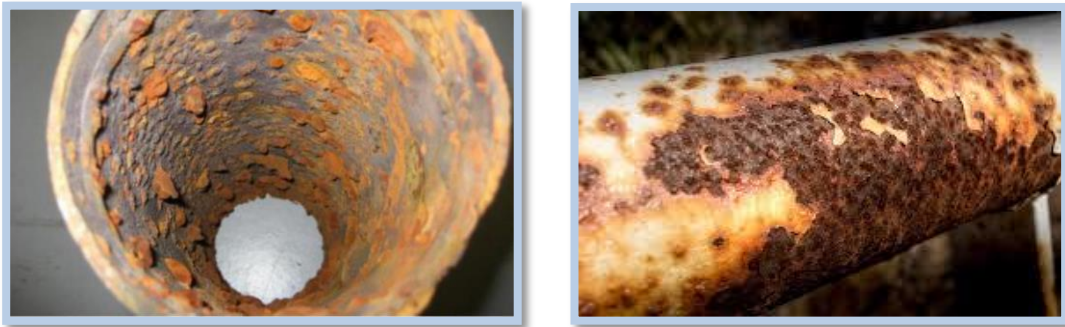


Figure A 15: Corrosion des métaux.

La dégradation d'un métal peut être amorcée, suivant la nature du milieu environnement, par une corrosion chimique, la corrosion biochimique (bio- corrosion) et enfin la corrosion électrochimique^{4,5}.

- ❑ Corrosion chimique, réaction purement chimique entre la surface du matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons tel que l'oxydation de l'acier (attaque par l'oxygène à haute température).
- ❑ La bio-corrosion correspond donc à la détérioration accélérée d'un matériau par la présence d'un bio film à sa surface, constitué d'une ou plusieurs espèces bactériennes ou encore de champignons, algues, protozoaires.
- ❑ la corrosion électrochimique, nécessite la présence d'un électrolyte, elle se produit par oxydation du métal solide en ions métalliques chargés positivement en solution.

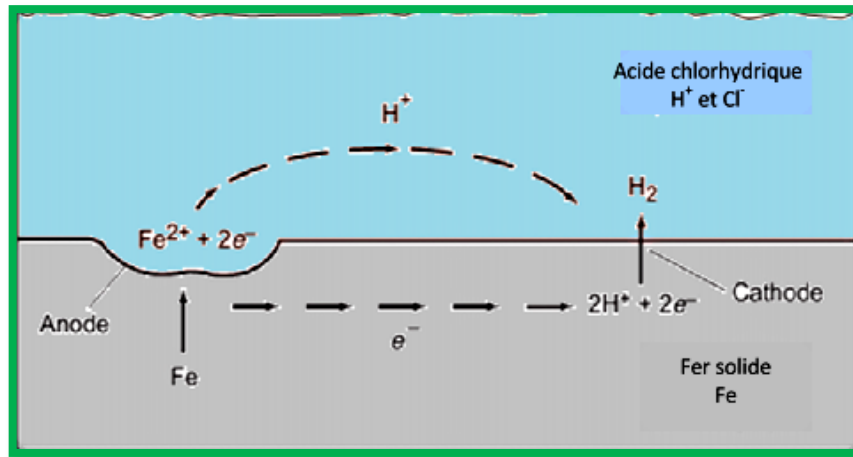


Figure A16: Processus de corrosion électrochimique du fer dans l'acide chlorhydrique⁶.

I. Prévention et lutte contre la corrosion :

L'objectif de la plupart des systèmes de protection est de réduire la vitesse de corrosion à une valeur tolérable ou qui permettra au matériau d'atteindre sa durée de vie normale ou souhaitée. Dans un nombre limité de cas, la protection contre la corrosion doit être conçue pour éliminer complètement la corrosion⁷.

Différentes méthodes éprouvées pour prévenir et contrôler la corrosion dépendent du matériau spécifique à protéger ; les préoccupations environnementales telles que la résistivité du sol, l'humidité et l'exposition à l'eau salée ou aux environnements industriels, le type de produit à transformer ou à transporter ; et de nombreux autres facteurs. Les procédés les plus couramment utilisés comprennent :

- Les revêtements protecteurs organiques et métalliques,
- Des alliages résistants à la corrosion,
- Des matières plastiques et des polymères,
- Inhibiteurs de corrosion,
- La protection cathodique (technique utilisée sur les pipelines, les réservoirs de stockage souterrains et les structures offshore qui créent une cellule électrochimique dans laquelle la surface à protéger est la cathode et les réactions de corrosion sont atténuées).

II. Prévention de corrosion par les inhibiteurs :

D'après "National Association of Corrosion Engainées (NACE)":un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ^{8,9}..Suivant la norme ISO 8044, l'inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ¹⁰.

En général, les inhibiteurs doivent :

- ☞ Réduire le taux de corrosion des métaux sans affecter leurs propriétés physiques et chimiques, notamment la résistance mécanique.
- ☞ Maintenir la stabilité en présence d'autres composants du milieu, notamment vis-à-vis des oxydants.
- ☞ Etre efficace à faible concentration,
- ☞ Maintenir la stabilité à la température de fonctionnement,
- ☞ Répondre aux normes non toxiques,
- ☞ Etre peu onéreux.

Les inhibiteurs sont utilisés dans une grande variété d'applications telles que ¹¹.

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires (potables), eaux de refroidissement (industries chimiques, automobiles...) eaux chaudes et production de vapeur.
- ✓ L'industrie pétrolière (Installations de forage, l'extraction, le transport et le stockage).
- ✓ Décapage acide ou détartrage acide d'installations métalliques.
- ✓ Additifs anticorrosion dans les peintures.
- ✓ Stockage ou transport de produits métalliques (inhibiteur en phase vapeur).

III. Classes des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (figure A-1) :

- Par champ d'application (inhibiteurs organiques et minéraux).
- Par le mécanisme d'action électrochimique.
- Par le mécanisme de réaction.
- Par le procédé de linge : une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion.

III.1 La nature des molécules inhibitrices :

Selon leur nature, on distingue deux types :

III.1.1 Les inhibiteurs organiques :

Les perspectives des molécules organique dépassent de loin certains développements en terme d'inhibiteur de corrosion : actuellement leurs utilisation est préféré à celle des inhibiteurs inorganique dus à la toxicité écologique.

Les inhibiteurs organiques sont généralement composés de sous produit de l'industrie pétrolière¹², ils ont au moins un centre actif qui peut changer des électrons avec les métaux tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

Les groupes fonctionnels usuels qui permettent la fixation des inhibiteurs sur le métal :

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

III.1.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées fréquemment dans un environnement proche de la neutralité, même en milieu alcalin, rarement en milieu acide. Les substances se désagrègent en solution et ce sont leurs substances de désagrégation qui garantissent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Actuellement les molécules sont utilisées de plus en plus, car la majorité des produits efficaces présentent un coté nocif pour l'environnement.

III.2 Mécanisme réactionnel mis en jeu pour les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques agissant par adsorptions. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient les parties polaires (-COOH, -O H, -S H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...) ¹³. Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes ¹⁴. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux, qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant

par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur.

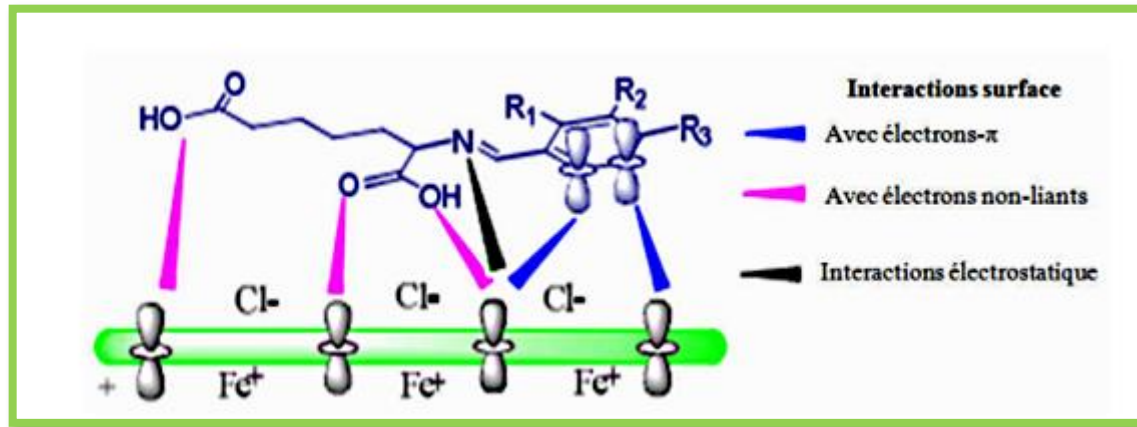


Figure A.17: Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique ¹⁵.

IV. Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion :

Avec le développement industriel et technologique, les méthodes d'évaluations de la corrosion sont plus diversifiées ¹⁴. Les plus utilisées et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- ✓ La gravimétrie (ou la perte de masse).
- ✓ Les techniques de polarisation potentiel-dynamique (aperçus sur l'interface métal/électrolyte est ille pour la compréhension des différents mécanismes réactionnels).
- ✓ Voltamétrie cyclique.
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- ✓ Méthode d'évolution de l'hydrogène.

V. Application des complexes organométallique comme inhibiteur de corrosion :

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

En 2010, l'équipe de Haruna ont synthétisé de nouvelles molécules de bases de Schiff dérivées de naphthalène-2-ol qui ont été examinées contre la corrosion de l'acier doux dans des solutions de HCl à 1,0-6,0 N. Ces composés ont montré un effet inhibiteur de corrosion intéressante ¹⁶.

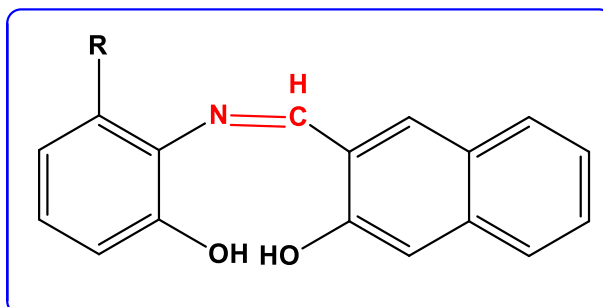


Figure A.18 :Base de Schiff dérivé de naphthalène-2-ol.

Le groupe de Verma ont décrit la synthèse des ligands dérivés de 2,4-Diamino-7-nitro-5-(phénylthio)-5H-chromeno[2,3-b]pyridine-3-carbonitrile, Ces types de bases de Schiff forment des complexes peu stables. Les produits synthétisés sont testés contre la corrosion et ils ont remarqué leurs effets intéressants comme à agent inhibiteur de corrosion ¹⁷.

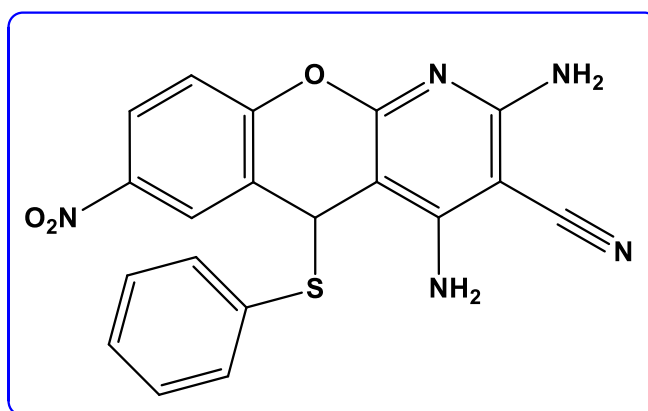


Figure A.19 : Effet inhibiteur de corrosion de ligand dérivé de pyridine-3-carbonitrile.

Nassar *et coll.* ont synthétisé des complexes bimétalliques du cobalt, nickel, cuivre et le zinc avec différentes bases de Schiff, ils ont remarqué que ces nouvelles molécules sont considérées comme des agents inhibiteur de corrosion¹⁸.

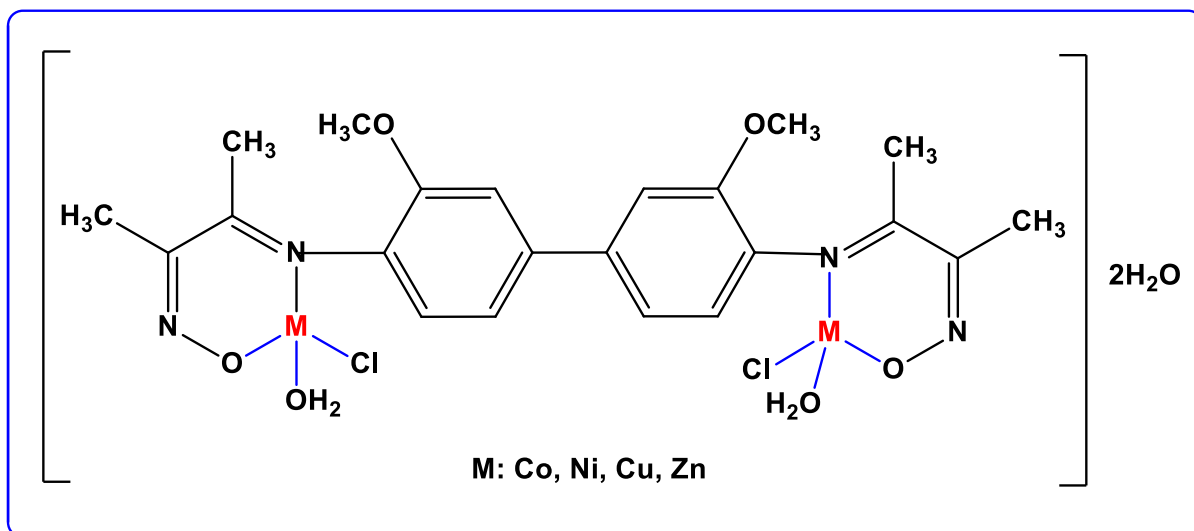


Figure A.20 : Agent anticorrosion de quelques complexes bimétalliques.

En 2020, Al-Jubanawi *et coll.* ont synthétisé une série de complexes métalliques issus de cobalt (II) à partir de bis thiourée-phthalate. Ces complexes préparés sont considérés comme des agents inhibiteurs de corrosion¹⁹.

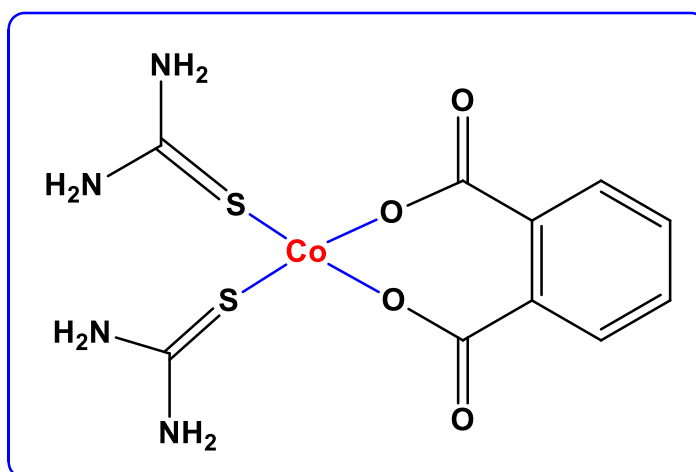


Figure A.21 : Complexes métalliques issus de cobalt (II) à partir de bis thiourée-phthalate.

Références bibliographiques:

- (1) Lesoult, G.: *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*; PPUR Presses polytechniques, 2010; Vol. 5.
- (2) Bardal, E.: *Corrosion and protection*; Springer, 2004.
- (3) Davis, J. R.: *Corrosion: Understanding the basics*; Asm International, 2000.
- (4) Chilingar, G. V.; Mourhatch, R.; Al-Qahtani, A.: *The fundamentals of corrosion and scaling for petroleum & environmental engineers*; Elsevier, 2013.
- (5) Balbaud, F.; Desgranges, C.; Duhamel, C.: *Corrosion et protection des matériaux à haute température*; Presses des MINES, 2011.
- (6) Pourbaix, M.: Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. *Corrosion Science* **1974**, *14*, 25-82.
- (7) Koch, G. H.; Brongers, M. P.; Thompson, N. G.; Virmani, Y. P.; Payer, J. H. "Corrosion cost and preventive strategies in the United States," United States. Federal Highway Administration, 2002.
- (8) Garverick, L.: *Corrosion in the petrochemical industry*; ASM international, 1994.
- (9) Solomon, M. M.; Gerengi, H.; Kaya, T.; Umoren, S. A.: Performance evaluation of a chitosan/silver nanoparticles composite on St37 steel corrosion in a 15% HCl solution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 809-820.
- (10) Norman, E.: NACE glossary of corrosion terms. *Materials Protection* **1965**, *4*, 79.
- (11) Audisio, S.; Béranger, G.: *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*; PPUR Presses polytechniques, 2010.
- (12) Mobin, M.; Rizvi, M.: Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate polymers* **2017**, *160*, 172-183.
- (13) Zhang, S.; Tao, Z.; Li, W.; Hou, B.: The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 6757-6763.
- (14) Council, N. R.: Research opportunities in corrosion science and engineering. **2011**.
- (15) 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* **2017**, *120*, 184-193.

(16) Aloo, L. O.: Determination of Aflatoxins Strains and Nutritive Levels Associated With *Rastrineobola Argentea* in Selected Localities in Kenya. Uon, 2021.

(17) Verma, C.; Olasunkanmi, L. O.; Obot, I.; Ebenso, E. E.; Quraishi, M.: 2, 4-Diamino-5-(phenylthio)-5 H-chromeno [2, 3-b] pyridine-3-carbonitriles as green and effective corrosion inhibitors: gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical studies. *RSC advances* **2016**, 6, 53933-53948.

(18) Fergachi, O.; Benhiba, F.; Rbaa, M.; Ouakki, M.; Galai, M.; Tourir, R.; Lakhrissi, B.; Oudda, H.; Touhami, M. E.: Corrosion inhibition of ordinary steel in 5.0 M HCl medium by benzimidazole derivatives: electrochemical, UV–visible spectrometry, and DFT calculations. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion* **2019**, 5, 1-13.

(19) Al-Jubanawi, I. M.; Al-Sawaad, H. Z.; AlWaaly, A. A.: Bis thiourea phthalato Cobalt (II) complex: synthesis and studying as corrosion inhibitors for carbon steel alloy (C1010) in 0.1 M HCl. **2020**.

Partie B
Expérimentale

Synthèse

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les produits, les dispositifs de synthèse et les méthodes de caractérisation utilisés qui nous ont permis de caractériser au mieux nos échantillons. Ainsi que le matériel, les techniques utilisées pour l'étude biologique et pour l'étude des inhibiteurs de corrosion.

I. Matériels de synthèse :

I.1 Montage de synthèse :

Les éléments essentiels utilisés pour le montage expérimental sont :

- Une plaque chauffante avec agitation magnétique.
- Un réfrigérant qui sert à condenser le solvant pendant la réaction.
- Un ballon monocol de 50 mL avec un barreau magnétique.

I.2 Réactifs et solvants utilisés :

Un certain nombre de produits chimiques (réactifs et solvants) a été utilisé pour réaliser ce travail.

Tableau B 1: Caractéristiques des produits chimiques et les solvants utilisés.

Réactifs et solvants	Structure	M. (g/mol)	T _f (°C)	P _{eb} (°C)	Densité
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,12	-26	1,046	1,046
2-Hydroxy-benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	-	-	1,17
5-acétyl-2-hydroxy-benzaldéhyde	C ₉ H ₈ O ₃	164,16	321°C	-	1.252
2-Chloro-3,5-dinitrobenzoïque hydrazide	C ₇ H ₅ ClN ₂ O ₅	232,5	264	-	-
Sulfate de zinc	ZnSO ₄ 7H ₂ O	287,55	-	-	-
Méthanol	CH ₄ O	32,04	-	0,7910	0,7910
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,06	-	0,789	0,789
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	-	0,784	0,784
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,15	-	0,7786	0,7786
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	-	1,0492	1,0492
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	40	-	-	1,32

II. Méthode de caractérisation :

II.1 Point de fusion :

Les points de fusion sont mesurés dans un capillaire à point de fusion avec un appareil electrothermal9100($T_{\max} = 400\text{ °C}$) (Laboratoire de chimie organique USTMB).

On pose l'espèce solide, dont on veut connaître la température de fusion, dans un petit tube. Lorsque le solide fond, on lit la température de fusion T_f .



Figure B 1 : Appareil electrothermal9100 de point de fusion

II.2 Spectrophotométrie UV-Visible :

Les spectres électroniques d'absorption des différents ligands de bases de Schiff et leurs complexes correspondants ont été enregistrés en solution dans le méthanol ou l'eau distillée entre 200 et 800 nm en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-650 avec des cuves en quartz de trajet optique $l = 1\text{ cm}$.



Figure B 2: Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.

II.3 Spectroscopie infrarouge

Les composés solides sont analysés dans une pastille KBr pour avoir des spectres IR à partir d'un spectromètre de type Jasco V-530 entre 4000 et 400 cm^{-1} (laboratoire d'Organique, Département de Chimie, Université Es-Sénia, Oran).

II.4 Chromatographie sur couche mince (CCM) :

Cette technique est une méthode physique de séparation de mélanges en leurs constituants; elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile ¹.

La chromatographie sur couche mince, ou sur plaque (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange qu'est fixé sur un support appelé phase stationnaire (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium)

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (R_f)².

$$R_f = \frac{d \text{ substance}}{d \text{ solvant}}$$

d substance : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

d solvant : Distance parcourue par le front du solvant.

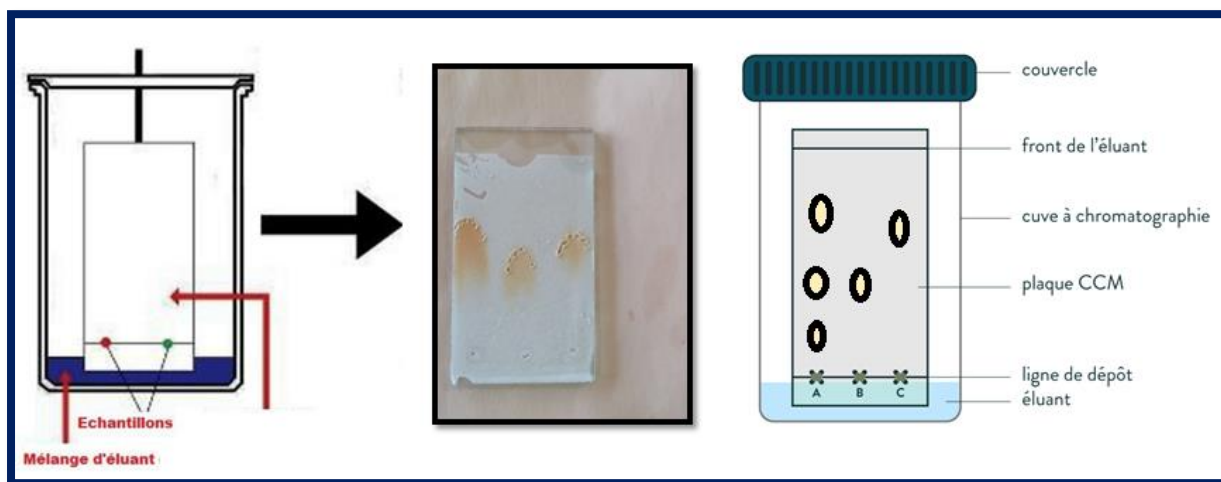


Figure B 3: Montage de la Chromatographies sur Couche Mince

Références bibliographique

- (1) Aprino, P.; Prevot, A.; Serpiner, J.; Tranchant, A.; Vergnol, P.: *Manuel Pratique DeChromatographie En Phase Gazeuse, 4ème Edition, Masson, Paris, 1995.*
- (2) Helm, D.; Labischinski, H.; Schallehn, G.; Nauman, D.: *Journal de Microbiologie Générale, 1991.*

Introduction :

Nous nous sommes proposés dans ce travail l'élaboration d'une série de ligands de type bases de Schiff utilisées comme agents complexant vis-à-vis le cuivre (II), le zinc (II) et le fer (II) comme métaux de transition en partant de l'hydrazide aromatique substitué comme produit de départ.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par le point de fusion, IR, UV-Visible et afin de pouvoir distinguer entre les réactifs de départ et les produits préparés, l'avancement des réactions a été suivi par CCM.

I. Mode opératoire :

I.1 Synthèse de ligand de base de Schiff(L1-L3) :

La synthèse de ligands base de Schiff s'effectue par le procédé général de condensation des quantités équimolaires d'aldéhyde aromatique substitués avec un hydrazide aromatique en milieu alcoolique¹. Les dérivés de ces ligands sont obtenus sous forme de cristaux de couleur jaune clair à marron foncé.

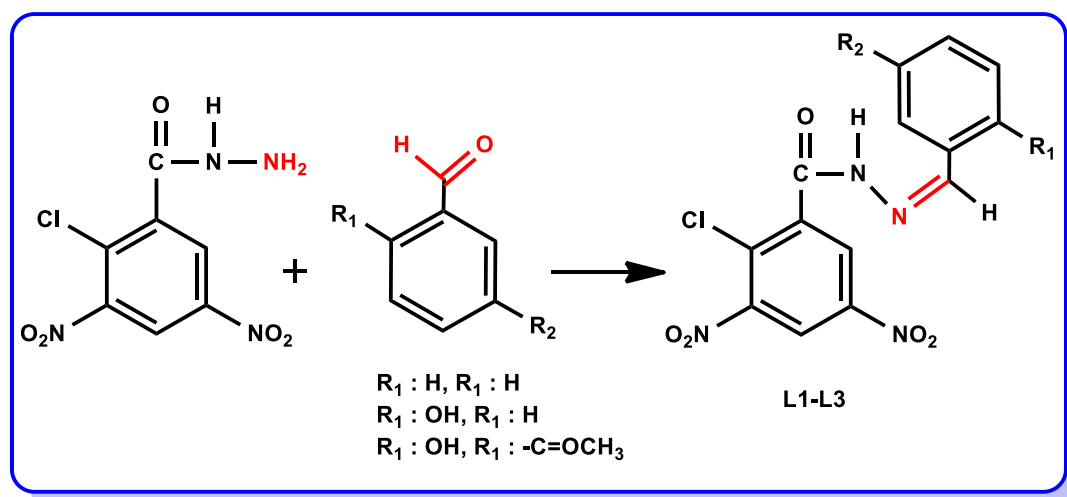


Schéma B1: La réaction de synthèse de ligands base de Schiff L1-L3.

- ✚ N'-(benzylidène)-2-chloro-3,5-dinitrobenzohydrazide (L1)
- ✚ N'-(2-hydroxy-benzylidène)-2-chloro-3,5-dinitrobenzohydrazide (L2)
- ✚ N'-(5-acétyle-2-hydroxy-benzylidène)-2-chloro-3,5-dinitrobenzohydrazide (L3)

Le mélange de condensation d'aldéhyde aromatique substitués (benzaldéhyde, 2-hydroxy -benzaldéhyde et 5-acétyle-2-hydroxy-benzaldéhyde) (4 mmol) avec 2-Chloro-3,5-dinitrobenzoïque hydrazide (4 mmol) est dissout dans le méthanol (14 mL) après on ajoute quelques gouttes de l'acide acétique glacial. L'ensemble est porté au reflux sous agitation magnétique à 80°C entre 2 à 4 h. La réaction est suivie par CCM (Acétone -Cyclohexane). Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par l'évaporation du solvant. Le solide obtenu est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

Les rendements et les points de fusion des produits obtenus pour chaque ligand sont calculés et mesurés. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau **B.1** suivant :

Tableau B 1: Caractéristique physique de ligands préparés

Ligand	couleur	Rendement%	Point de fusion °C	R _f
L1	Marron	77	120	0.68
L2	Jaune clair	79	180	0.78
L3	Marron foncé	77	210	0.71

I.2 :Synthèse de complexes organométalliques correspondants (ML1-ML3)

Les complexes base de Schiff ont pu acquérir une importance particulière dans le domaine de la chimie de coordination. Ainsi, l'étude de la coordination des ions de métaux de transition comme le cuivre (II), le zinc (II) et le fer (II) avec différents types de ligands a été amplifiée par les développements récents dans le domaine de la chimie organique bioactive et l'industriel comme des agents inhibiteurs de corrosion^{2,3}.

C'est ainsi que nous avons préparé des complexes organométallique de Cu(II),Zn(II) et Fe(II) dont les structures proposées sont comme suit :

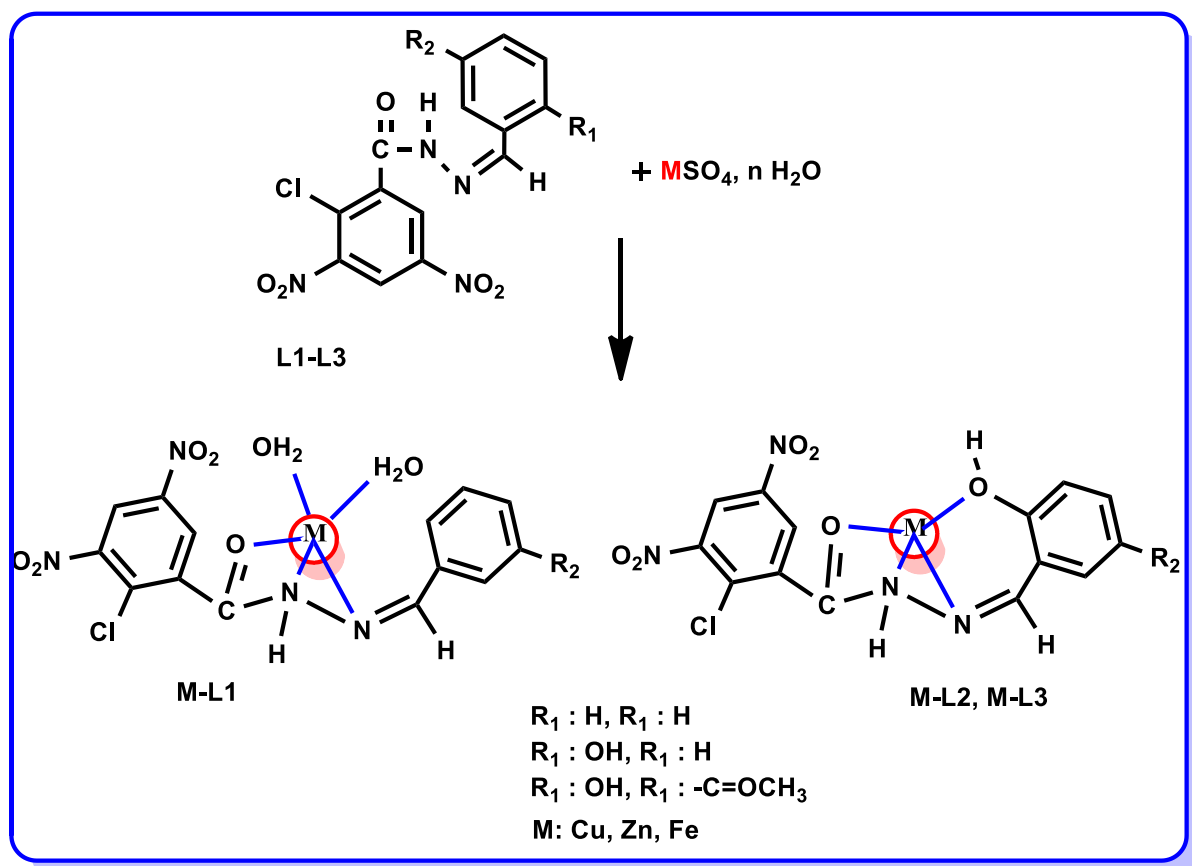


Schéma B2: La réaction de synthèse de complexes ML1-ML3.

Les complexes solides [M-L] sont obtenus d'après la procédure décrite dans littérature^{2,3}. Ils sont formés dans un milieu homogène (eau-méthanol). En mélangeant des solutions de sels métalliques avec la quantité requise des ligands à l'étude (schéma B.2).

La solution métallique est préalablement préparée dans l'eau distillée et additionnée à la solution alcoolique du ligand base de Schiff. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous agitation magnétique à 80°C. La réaction est suivie par CCM (Acétone-Cyclohexane). Au bout de trois heures, un précipité abondant est formé. Ce dernier est séparé, filtré et lavé avec l'éthanol.

Les rendements et les points de fusion des produits obtenus pour chaque ligand sont calculés et mesurés. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau **B.2** suivant :

Tableau B 2: Caractéristique physique de complexes organométalliques préparés

Complexe (ML)	couleur	Rendement%	Point de fusion °C	R _f
ZnL1	Jaune orangé	58	>240	0.87
ZnL2	Jaune pale	73	>260	0.45
ZnL3	Marron clair	69	>290	0.55

Référence bibliographiques

- (1). H.S Schiff, Ann.chim. (Paris), **1864**.
- (2). Muddassar Siddique, S.; Naveed Aslam Dogar, Sohail Ahmad, *Biological Potential of Synthetic Hydrazide Based Schiff Bases*, *Journal of Scientific & Innovative Research* **2013**.
- (3). Rehman, W.; Muhammad B.; *Characteristic Spectral Studies and in Vitro Antifungal Activity of Some Schiff Bases and Their Organotin (VI) Complexes*, *Chin. Sci. Bull.*, **2004**.

Partie B

Expérimentale

*Essais contre la
corrosion et
conditions*

I. Essais de corrosion et conditions expérimentales

I.1 Préparation des solutions inhibitrices et le milieu corrosif :

La solution inhibitrice est obtenue en mettant 0.01g de chaque produit dans 1 mL de la solution corrosive (HCl 1 M). Les autres solutions sont préparées par dilution à partir de la solution mère sur une gamme allant de 0.01 à 0.0025 g/L. En raison de la faible solubilité des complexes dans la solution d'acide chlorhydrique, on a fait dissoudre 0,01 g d'inhibiteur dans 1 ml d'éthanol avant l'addition de HCl.

La solution corrosive est une solution de HCl 1M, obtenue par dilution de l'acide commerciale concentré à 37% avec de l'eau distillée. Le milieu réactionnel est préalablement aéré pendant toutes les expériences à température ambiante qui était dans les environs de 30°C.

I.2 Matériaux :

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone XC18 (selon les normes AFNOR). Sa composition en élément autre que le fer est donnée dans le tableau ci-dessous

Tableau B 1: Composition chimique de l'acier au carbone XC18 (% massique).

Eléments	C	Si	Mn	P	Cu	S	Al	Ti	Mo	Sn
% massique	0.18	0.22	0.52	0.009	0.0063	0.008	0.007	0.003	0.015	0.006

I.3 Étude gravimétrique :

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ($m^0 - m$) subie par un échantillon de surface S, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{m^0 - m}{S.t} \quad (1)$$

L'efficacité inhibitrice ($E \%$) des composés testés est calculée en utilisant l'expression :

$$E \% = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Dans laquelle V_{corr} et V_{corr}^0 représentent les vitesses moyennes de corrosion de l'acier respectivement en présence et en absence d'inhibiteur.

I.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient ; quantitatives ou qualitatives, électrochimiques ou non. On peut citer les méthodes suivantes :

I.4.1 Observations visuelles des surfaces :

L'observation des surfaces des échantillons, est une méthode qualitative qui se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un ternissement, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion.

I.4.2 Méthode par perte de masse :

Pour nos mesures gravimétriques, nous avons pris des échantillons de surface 3.71 cm^2 et 1.38 cm^2 qui ont été soumis aux mêmes opérations de prétraitement : un polissage mécanique, dégraissage, rinçage. Les plaques métallique, fixées sont introduites dans des béchers de 40 mL contenant une solution de HCl 1M, sans et avec différentes quantités du produit synthétisé, les vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont déterminée après 1h d'immersion à une température de 30°C . La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

Partie C
Résultats et
discussions

Interprétation des
résultats de
synthèses

Identification Spectrale des produits synthétisés :

I.1 Spectroscopie infrarouge de l'hydrazide aromatique :

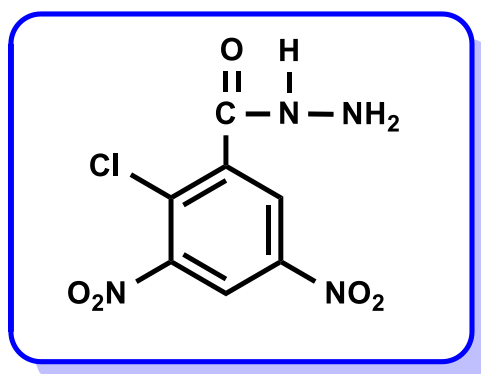


Figure C 1: Structure de l'hydrazide aromatique.

Le spectre infrarouge de l'hydrazide aromatique indique l'apparition de bande large située entre 3452 et 3345 cm^{-1} caractéristiques de la fonction amine $\text{NH}_2\text{-NH}$ et de deux bandes intenses et aiguës correspondants aux groupements carbonyle C=O de la fonction amide et C=C aromatique révèlent 1638 et 1567 cm^{-1} respectivement ainsi que les deux vibrations asymétrique et symétrique du groupement NO_2 apparaissent entre 1526 et 1343 cm^{-1} . La vibration de bande caractéristique au carbone lié avec l'atome de chlorure (Cl) située à 736 cm^{-1} ^{2,3}.

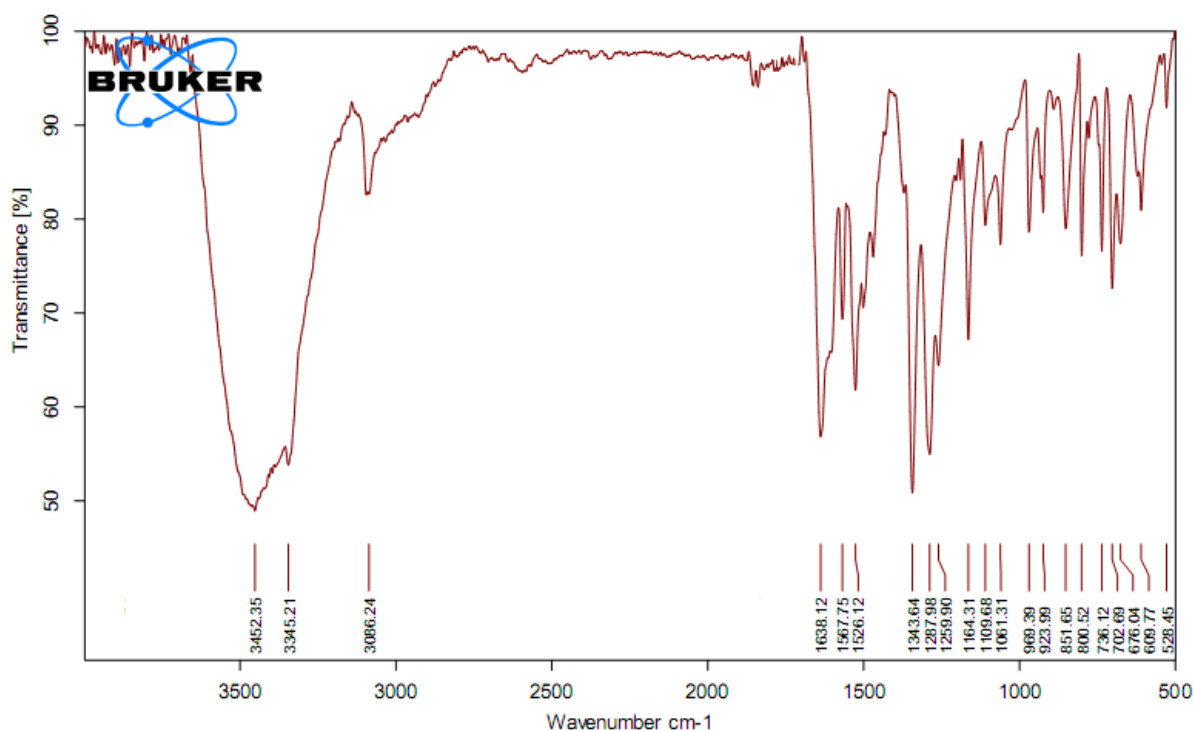


Figure C 2: Le spectre IR de 2-chloro-3,5-dinitro-benzoïque hydrazide

I.2 Spectroscopie UV de l'hydrazide aromatique :

Le spectre d'analyse UV de l'hydrazide aromatique indique la présence d'une bande situées à 225 nm est attribuable à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C=O$)^{2, 3}.

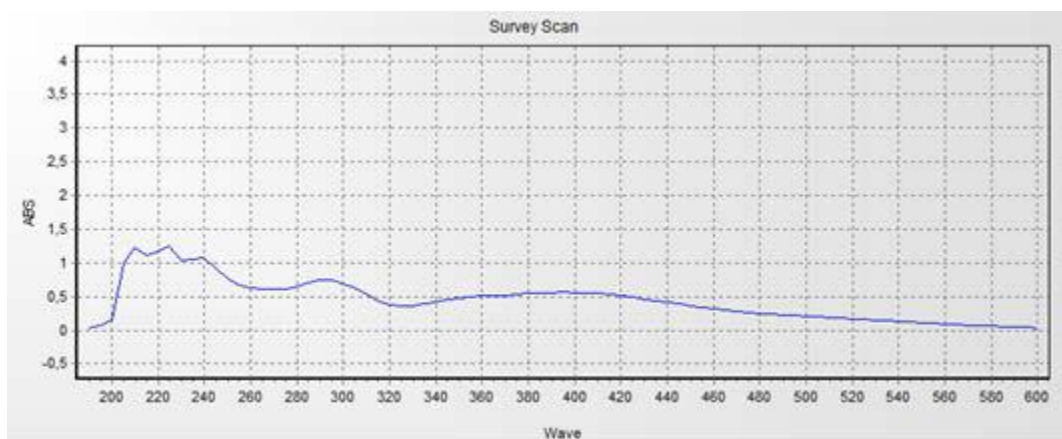


Figure C 3: Le spectre UV de 2-chloro-3,5-dinitro-benzoïque hydrazide.

I.3 Spectroscopie infrarouge des ligands bases de Schiff synthétisés (L1-L3) :

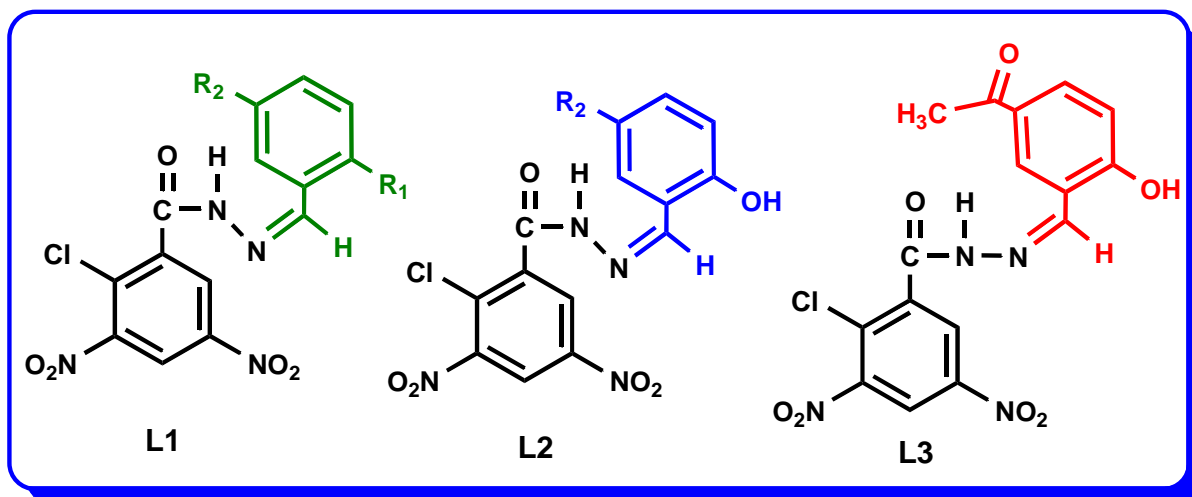


Figure C 4: Les structures de différents ligands (L1-L3).

Les trois spectres IR des ligands de bases de Schiff obtenues **L1**, **L2** et **L3** révèlent des bandes larges de vibrations dans le domaine allant de 3362 à 3297 cm^{-1} et qui sont attribuées aux d'élongations de deux groupements OH et NH.

Les bandes observées dans l'intervalle 1634-1614 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongations des liaisons carbonyle C=O.

Les bandes observées dans l'intervalle 1608-1597 cm^{-1} sont dues aux vibrations liaisons azométhine C=N qui confirme l'existence de ligand base de Schiff.

L'apparition des deux vibrations asymétrique correspond au groupement NO_2 se situe entre 1527 et 1522 cm^{-1} et symétrique qui révèle entre 1338 à 1337 cm^{-1} .

Enfin l'existence d'une bande de fréquence caractéristique au groupement C-Cl située dans l'intervalle 756-746 $\text{cm}^{-1,2,3}$.

Tableau C 1: Données spectrales d'IR des différents ligands (L1-L3).

Ligands	IR (cm^{-1})				
	OH-NH	C=O	C=N	NO_2 (asym et sym)	C-Cl
L1	3330	1633	1597	1525-1337	756
L2	3297	1614	1608	1527-1337	746
L3	3362	1634	1608	1522-1338	756

Les spectres infrarouges correspondants sont illustrés sur les figures suivantes :

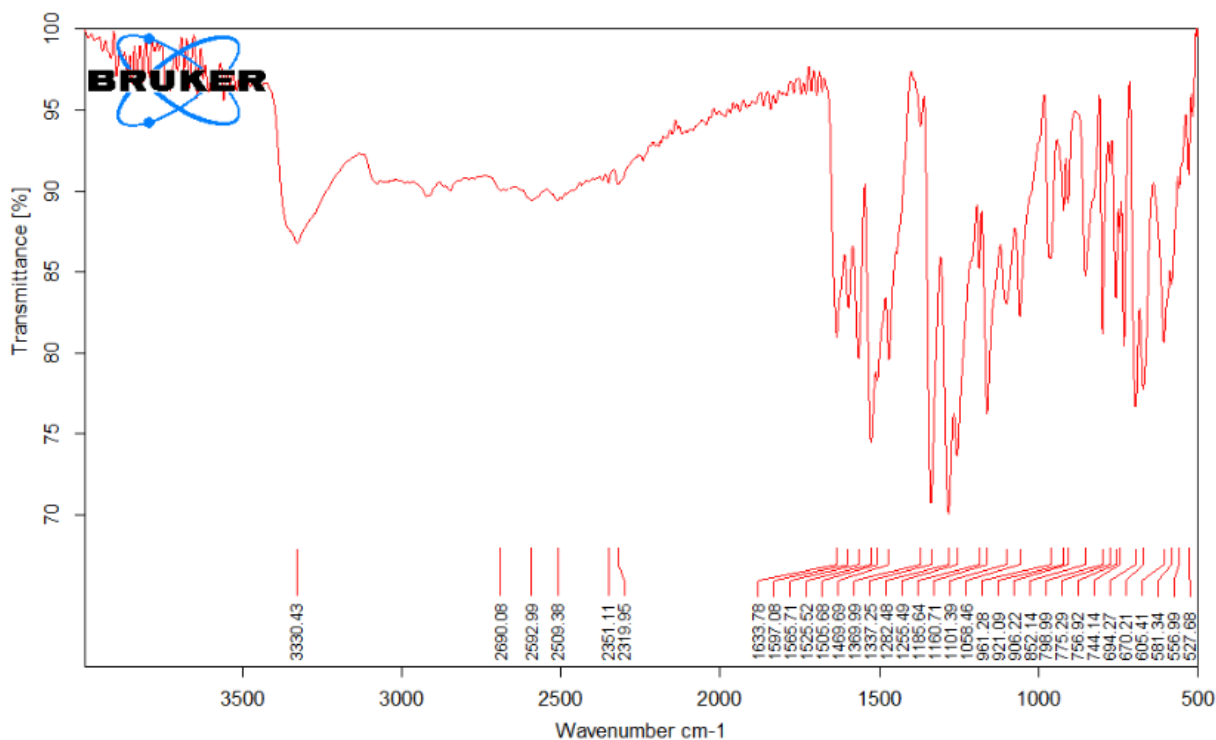


Figure C 5: Le spectre IR de ligand L1.

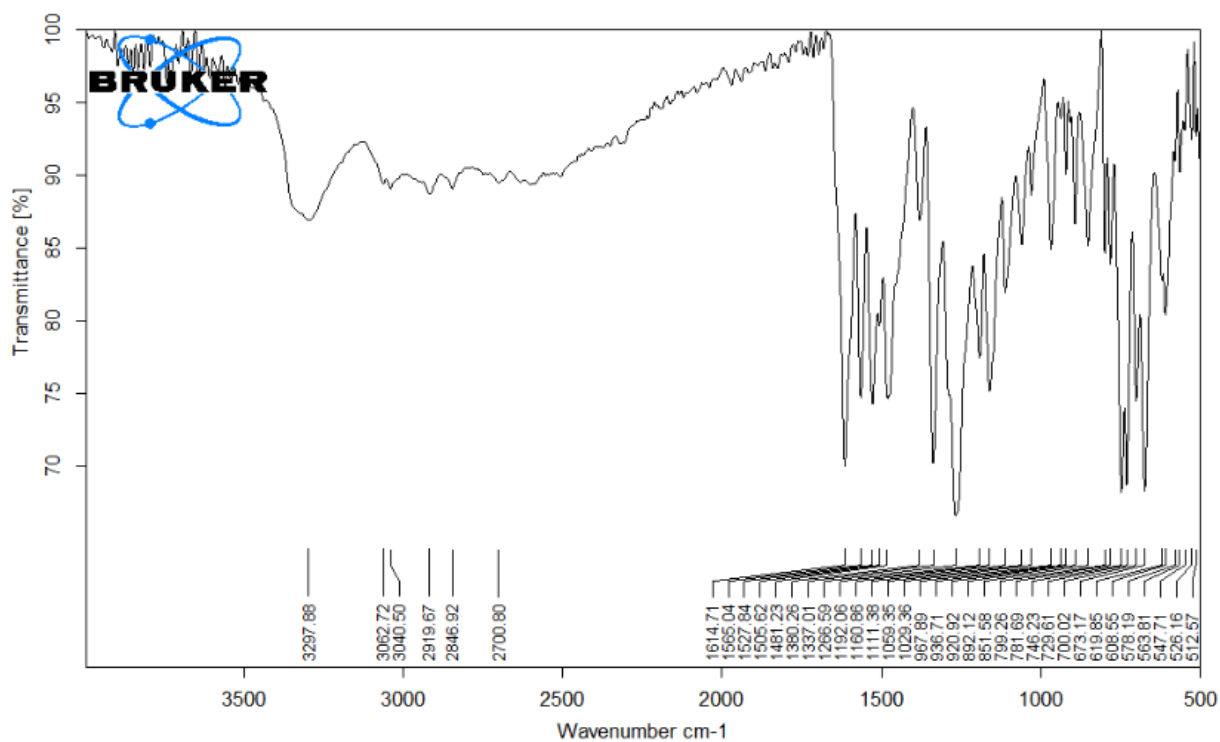


Figure C 6: Le spectre IR de ligand L2.

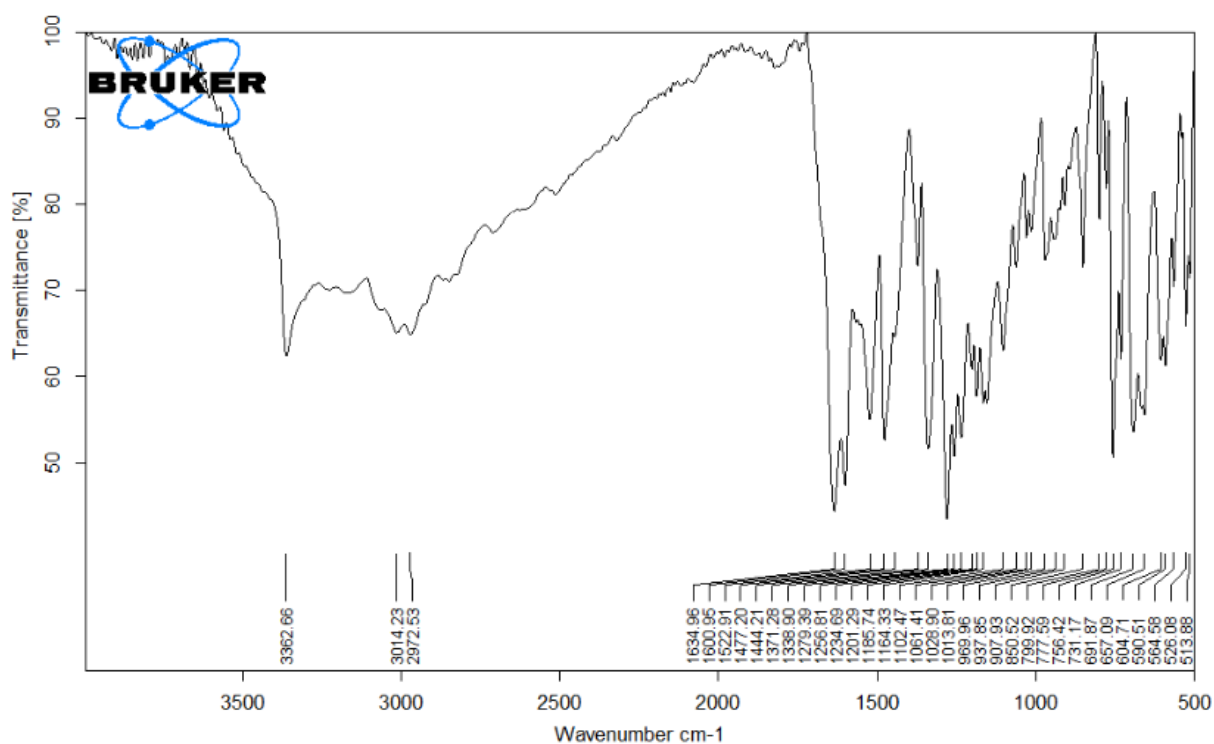


Figure C 7 : Le spectre IR de ligand L3.

I.4 Spectroscopie UV de ligands préparés (L1-L3) :

Les ligands de base de Schiff (**L1-L3**) donnent des transitions électroniques qui apparaissent généralement sur leurs spectres UV-Visible, enregistrés dans méthanol, sont représentés ci-dessous (les figures C.8-C.10).

Le spectre du ligand **L1** donne deux bandes dans le domaine de l'ultra-violet, une vers 315nm, correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ indique le groupement imine (C=N) de base de Schiff, une autre intense vers 340 nm due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ^{2,3}.

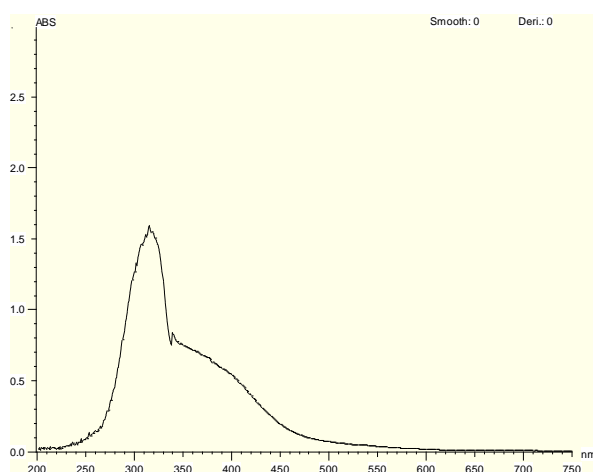


Figure C 8: Le spectre UV de ligand (L1).

- Le spectre de ligand **L2** présente une bande d'absorption situées à 300 nm est attribuable à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ chromophore azométhine (C=N) et une bande de basse intensité est enregistrée à 355 nm assignée aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ ^{2,3}.

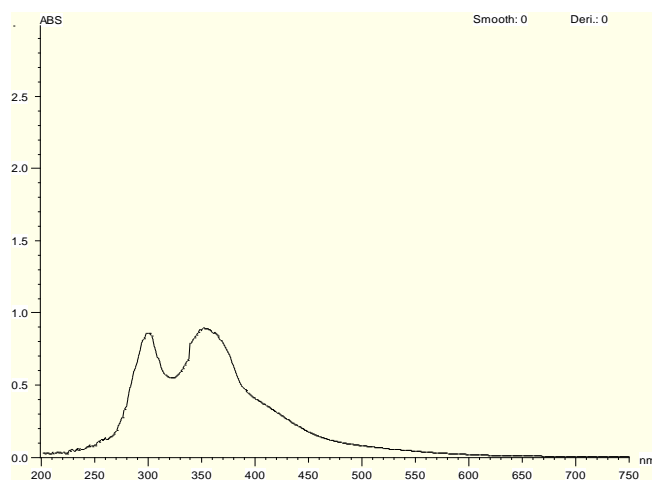


Figure C 9: Le spectre UV de ligand (L2.)

- Les spectres UV-Visible de base de Schiff **L3** met en évidence deux absorptions 368 et 311 nm, la plus intense est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$, la plus faible caractérise la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ ^{2,3}.

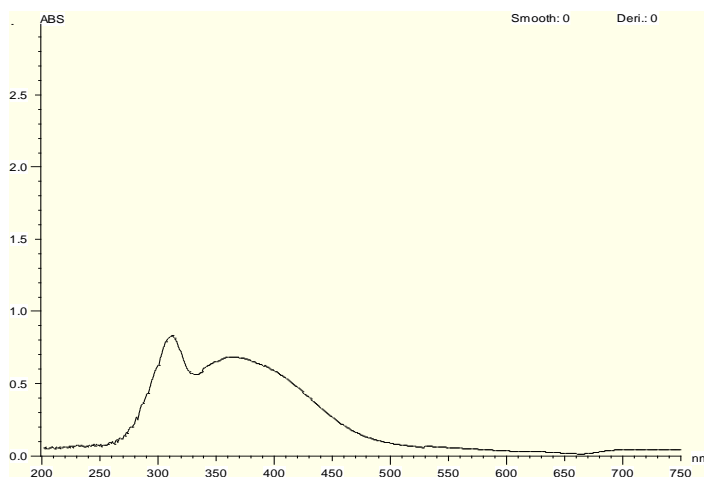


Figure C 10: Le spectre UV de ligand (L3).

I.5 Spectroscopie infrarouge des différents complexes synthétisés (ZnL) :

I.5.1 IR de complexes organométallique de ZnL1, ZnL2 et ZnL3 :

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants.

La comparaison entre les spectres du ligand avec celles des spectres IR des complexes correspondants, on observe qu'il ya un déplacement de certaines bandes du ligand environ de 313 cm^{-1} indique la présence de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues dans les complexes étudiés ce qui nous confirme par exemple la participation de la fonction (OH) à la coordination par l'oxygène après déprotonation à l'ion métallique concernant le complexe **ZnL2**.

La bande d'azométhine $\text{C}=\text{N}$ apparait dans le spectre de ligand vers 1608 cm^{-1} . Cette valeur diminue jusqu'à 1592 cm^{-1} dans les spectres des complexes ce qui montre bien le déplacement bathochrome de cette bande. D'autre part une absorption à 1630 cm^{-1} attribuées au groupement $\text{C}=\text{O}$.

L'apparition d'une part des absorptions intenses à 3000 cm^{-1} , 2885 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} attribuées respectivement au groupement $=\text{CH}_{\text{Ar}}$, CH_3 et à l'élongation du groupement C-O et d'autre part par une absorption intense à 1630 cm^{-1} attribuées au groupement C=O.

En outre, de nouvelles bandes apparaissent dans l'intervalle 500 à 855 cm^{-1} dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués aux bandes de vibrations (M-N) et (M-O), ce qui confirme la coordination du Zn (II).

La présence de deux bandes entre 1337 cm^{-1} et 1286 qui caractérisent le groupement SO_4 dans les spectres des complexes (**ZnL1-ZnL3**).

La totalité des bandes de vibrations de ces composés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau C 2: Données spectrales d'IR des différents ligands et leurs complexes correspondants (ZnL1-ZnL3).

Ligand et Complexe M-L	IR (cm^{-1})						
	OH-NH	C=O	C=N	NO ₂ (asym et sym)	C-Cl	M-N	M-O
L1	3330	1633	1597	1525-1337	756	-	-
ZnL1	-	1621	1595	1519-1335	750	515	855
L2	3297	1614	1608	1527-1337	746	-	-
ZnL2	3276	1621	1592	1530-1333	749	531	853
L3	3362	1634	1608	1522-1338	756	-	-
ZnL3	3363-3227	1636	1600	1521-1339	757	527	850

L'ensemble des spectres IR réalisés sont représenté dans les figures **C.11**, **C.12** et **C.13**.

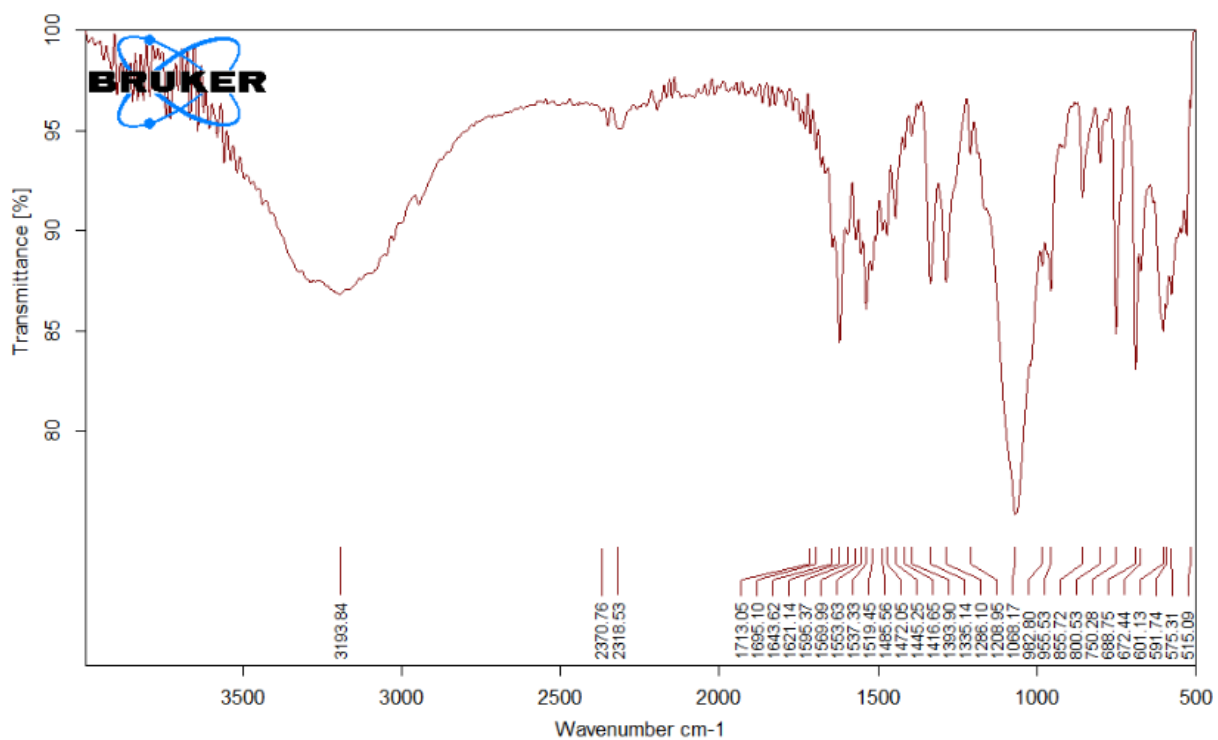


Figure C 11: Le spectre IR de complexe (ZnL1).

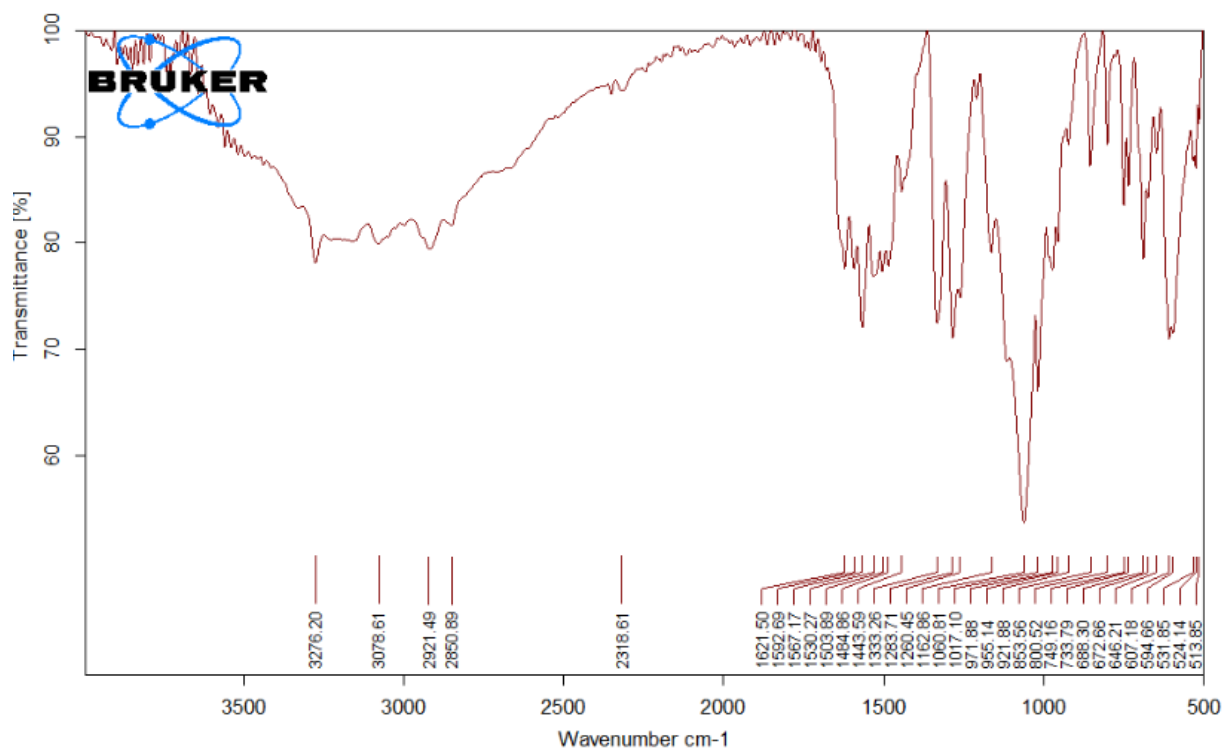


Figure C 12: Le spectre IR de complexe (ZnL2).

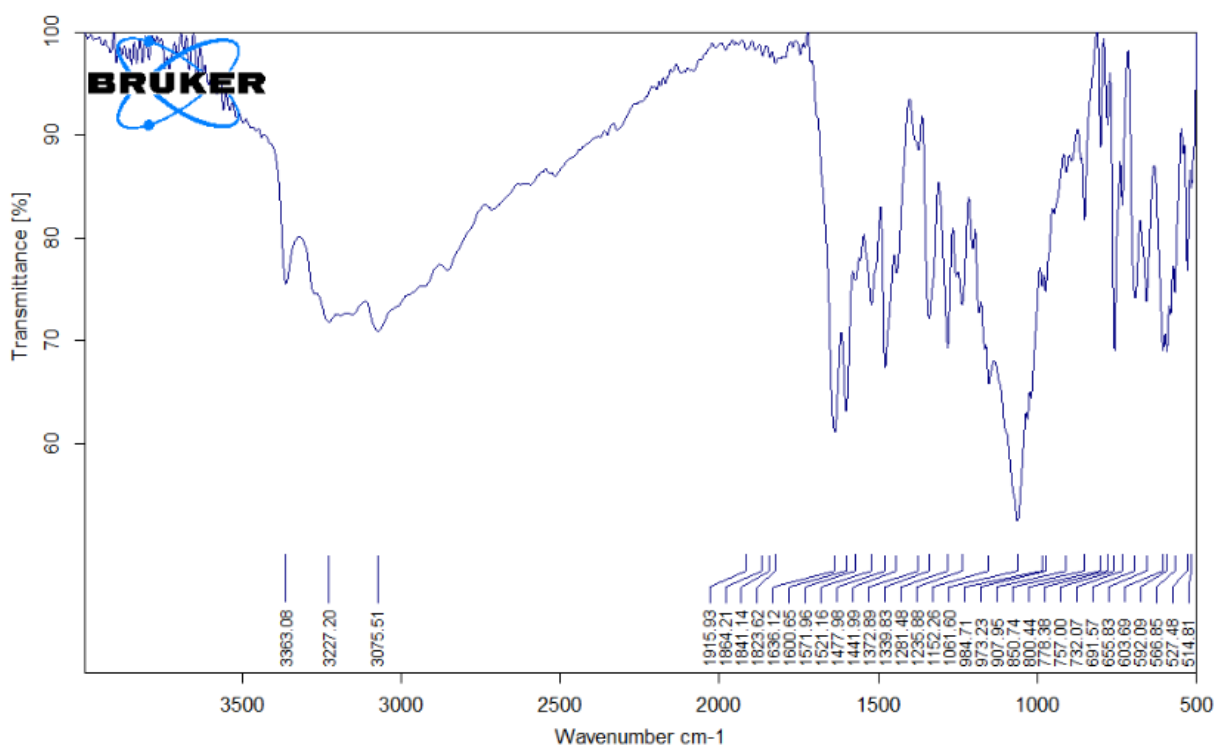


Figure C 13: Le spectre IR de complexe (ZnL3).

I.5.2 Spectroscopie UV des différents complexes synthétisés (ML) :

En montrant les spectres d'absorption, les molécules donneur et accepteur donnent chacune des bandes d'absorption différentes pour les formes libres et complexées.

Une comparaison des valeurs des longueurs d'ondes des ligands avec leurs complexes a clairement montré que les bandes d'absorption sont déplacées vers des énergies plus faibles après la complexation donc un décalage bathochrome des deux bandes π - π^* et n - π^* qui sont observées dans le ligand ²⁻⁴.

D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des complexes aux environs de 430 à 500 nm. Elles sont dues aux transitions $d \rightarrow \pi$. Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes⁵.

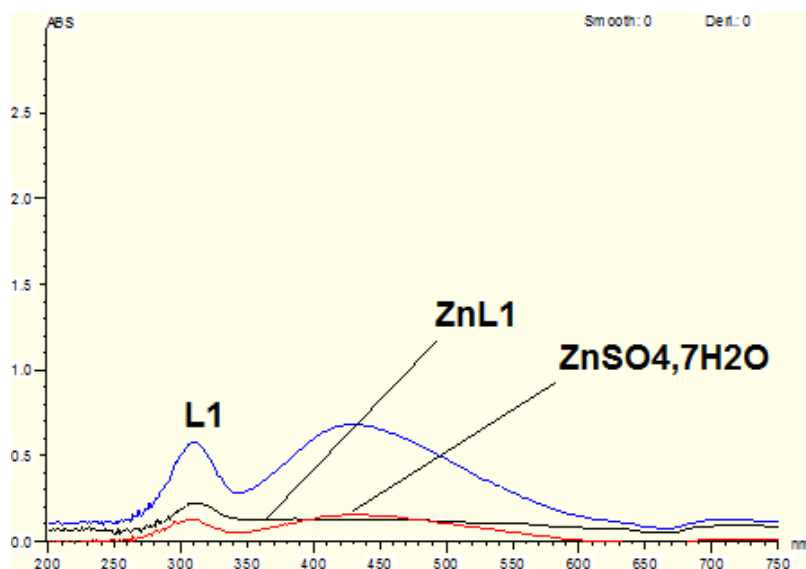


Figure C 14: Mise en évidence de la formation du complexe (ZnL1).

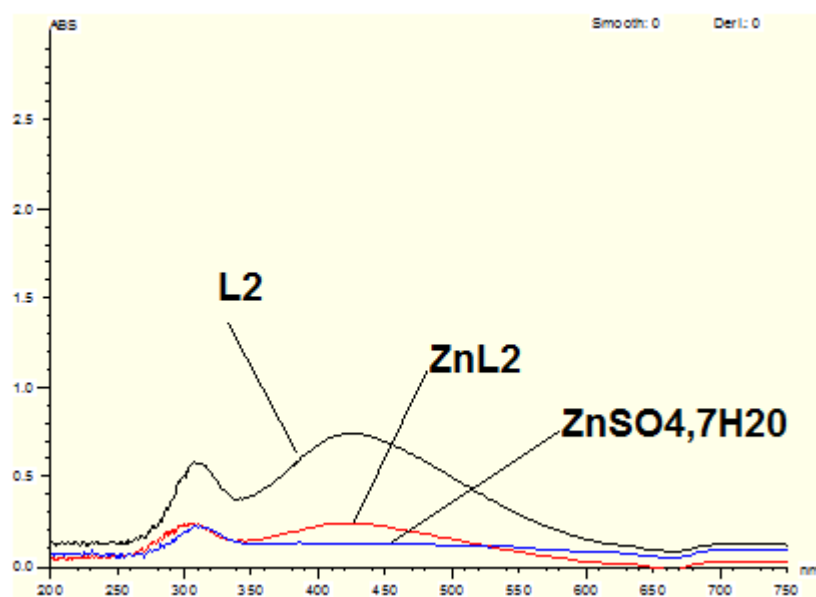


Figure C 15: Mise en évidence de la formation du complexe (ZnL2).

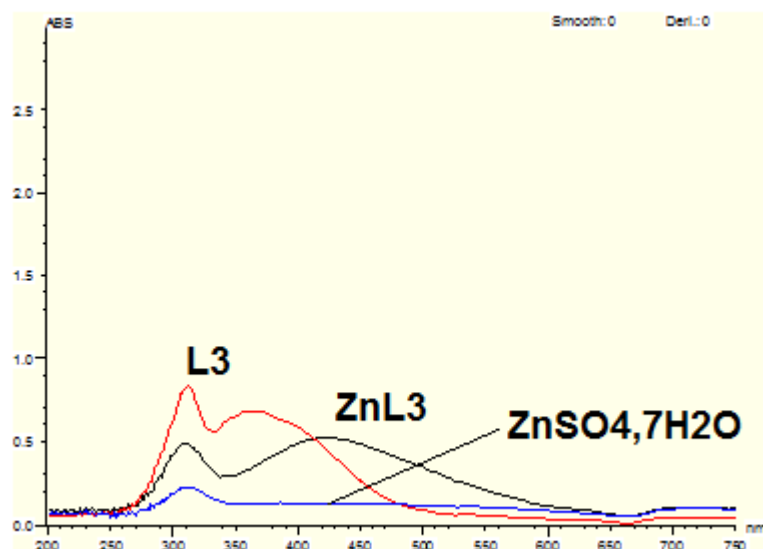


Figure C 16: Mise en évidence de la formation du complexe(ZnL3).

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons préparé les complexes métal-base de Schiff à l'état solide. Pour cela, nous avons adopté une stratégie qui consistait à étudier la capacité à former des complexes organométalliques par la spectroscopie IR et UV-visible.

Dans cette partie on a essayé de confirmer la formation des complexes des métaux de transitions et d'après les résultats obtenus on a pu donner une idée sur la participation des sites donneurs des électrons du ligand à la complexation avec les métaux de transition dans les conditions trouvés dans la littérature alors on a proposé les structures de complexe synthétisés.

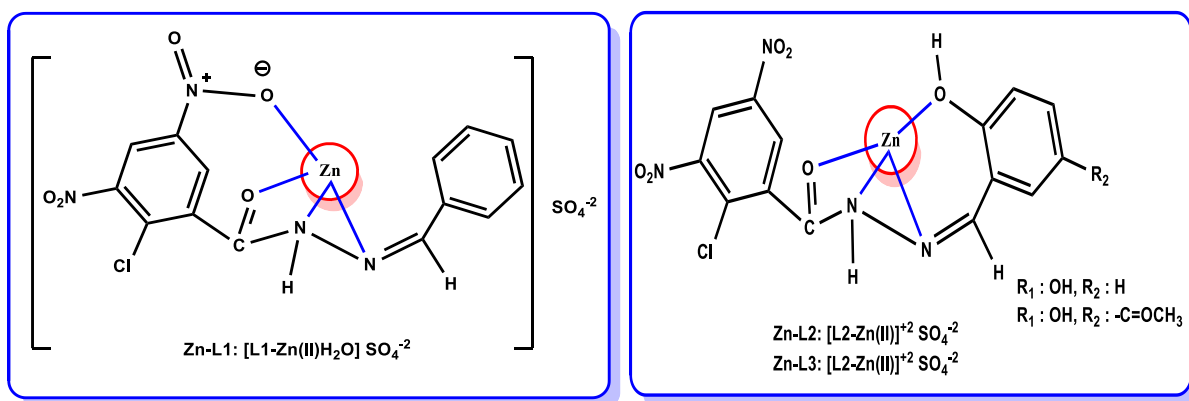


Figure C 17: Les structures proposées de complexes préparés.

Références bibliographiques

- (1) Belkhadem, F.; Adil, A.: *Othman, Synthesis and antibacterial evaluation of new N- and S-glycosides analogues with dinitrophenyl-substituted heterocyclic bases Mol. Divers.*
- (2) Silvers, RM.; Morrill, TC.: *Identification spectrométrique de composés organiques, 2004.*
- (3) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.: *¹H NMR Spectroscopy. Structure Determination of Organic Compounds 2000.*
- (4) Zahid, H.; Chohan, Andrea Scozzafava & Claudiu Supuran T.: *Zinc Complexes of Benzothiazole-derived Schiff Bases with Antibacterial Activity, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 2003.*
- (5) Tadav, S. K.; Yadav, A. A.; Bendre, R. S.: *Synthesis and characterization of a novel schiff base of 1,2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes: Single crystal structures and biological activities, Journal of Molecular Structure, 2018.*

Partie C
Résultats et
discussions

Interprétation des
résultats de test de
corrosion

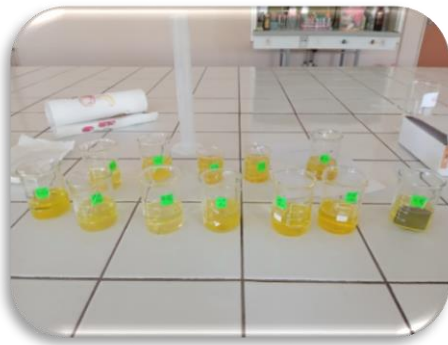
Introduction :

L'une des méthodes les plus efficaces pour lutter contre la corrosion métallique en milieu acide consiste à concevoir et utiliser des inhibiteurs de corrosion organiques appropriés. Un inhibiteur de corrosion est une substance qui réduit considérablement le taux de corrosion lorsqu'il est ajouté à de faibles concentrations. Leurs groupements fonctionnels usuels ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, SH , $-\text{OH}$, COOH ...) leur permettent une fixation sur le métal soit par adsorption (physique ou chimique) ou par formation d'un film protecteur à sa surface selon la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte ^{1,2,3}.

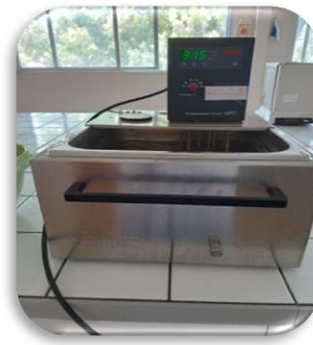
I. Technique gravimétrique :

Nous avons évalué l'activité inhibitrice des complexes synthétisées contre la corrosion de l'acier au carbone XC48 en milieu acide (HCl 1M) en utilisant les techniques gravimétriques. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ($m^0 - m$) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

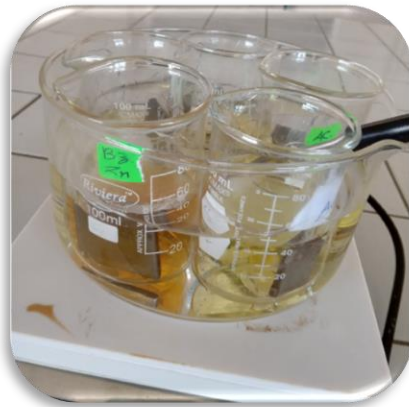
En première étape on a fait le test à la corrosion de l'acier avec tous les composés synthétisés avec différentes concentrations en commençant par 0.1 g/L et un temps d'immersion de 1 heures, cette étape est illustrée dans la figure **C.17**.



1 Préparation des solutions (inhibiteur+ solution corrosifs) et échantillon bien polis.



2 Immerger les échantillons pendant 1 heure à 30 °C.

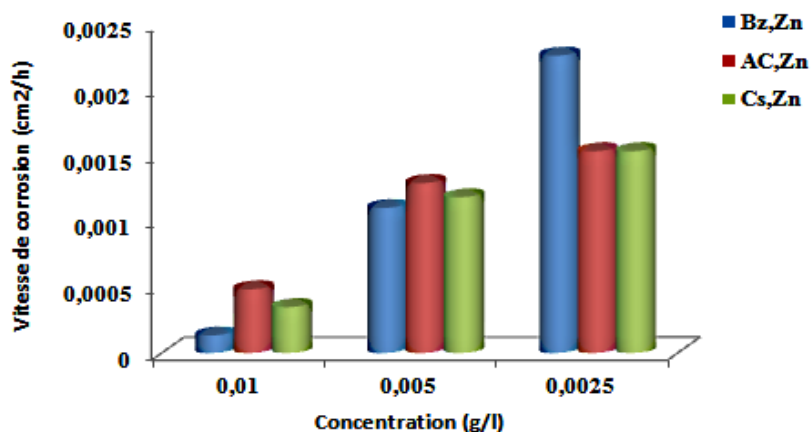


3. Prélèvement des échantillons :
Rinçage, séchage et pesé.

Figure C 1:Les différentes étapes suivies lors des essais de l'étude gravimétrique.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures C.1 et C.2

On a remarqué clairement que la masse de l'acier dans le milieu corrosif, après une immersion de 1 heure à température de 30°C, diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. De toute évidence, avec l'augmentation progressive des concentrations d'inhibiteur, la perte de poids ainsi que la vitesse de corrosion de l'acier doux diminuaient nettement.



Figure

C 2: Vitesse de corrosion des composés testés dans une solution de HCl (1 N) à la température $T=30^{\circ}\text{C}$.

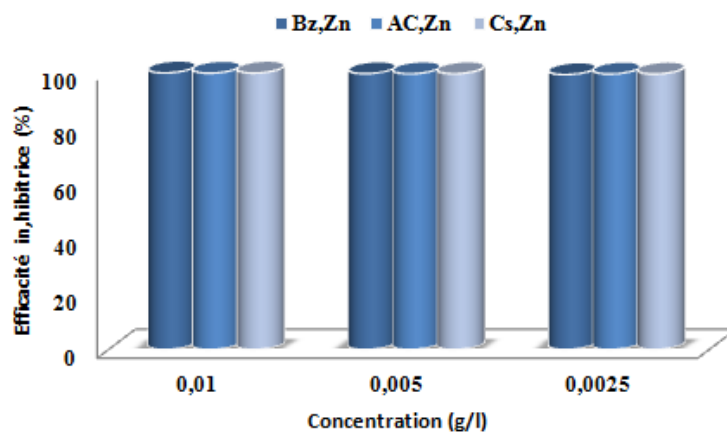


Figure C 3: Efficacité inhibitrice de corrosion des composés testés dans une solution de HCl (1 N) à la température $T=30^{\circ}\text{C}$.

Nos composés testés inhibent la corrosion des aciers métalliques avec des taux très élevés. L'efficacité inhibitrice est comprise entre 99% et 67%. Une très bonne efficacité inhibitrice (E%) a été obtenue (99% pour les complexes de ZnL) à 0,01 et 0,005 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. L'efficacité inhibitrice à la concentration optimale (0,0025 g/l) peut être placée donc dans l'ordre croissant tel que: $\text{ZnL1} > \text{ZnL3} > \text{ZnL2}$.

le mécanisme d'adsorption des molécules testées sur les interfaces métal / solution peut être régi par des interactions accepteur-donneur entre les électrons non liants des hétéroatomes (N,O,S), les électrons (π) des inhibiteurs et les orbitales (d) vacantes du fer pour former des liaisons de coordination donneur-accepteur, en diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Les inhibiteurs peuvent former une fine couche qui empêche les ions H^+ et Cl^- en solution d'atteindre la surface de l'acier doux.

Références bibliographiques

(1) Doner, A.; Sahin, E. A.; Kardas, G.; and Serindag, O.: *Investigation of corrosion inhibition effect of 3- [(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4- one on corrosion of mild steel in the acidic medium*, **2013**.

(2)Yadav, M.; Gope, L.; Kumari, N.; &Yadav, P.: *Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mild steel in HCl solution: Gravimetric, electro- chemical and DFT studies. Journal of Molecular Liquids* **2016**.

(3)Sıgırcık, G.; Yildirim, D.; &Tüken, T.: *Synthesis and inhibitory effect of N, N'-bis (1-phenylethanol) ethylene diamine against steel corrosion in HCl Media. Corrosion Science* **2017**.

Conclusion générale

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale comme l'IR et l'UV-vis.

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des complexes afin d'offrir des propriétés. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait des deux plantes sont :

- ✓ déterminer l'efficacité inhibitrice des complexes organométalliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC18 en milieu acide.
- ✓ Les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier. (concentration, temps)
- ✓ Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrie (la perte de masse) inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier X... en milieu acide HCl 1M.

Nous devons faire remarquer que la synthèse des bases de Schiff et complexes correspondants constituent un thème de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel.

Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé en général en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements

Les perspectives de ce travail, elles peuvent s'articuler autour des points suivants :

- ❖ Faire des analyses spectroscopiques RMN H^1 , RMN C^{13} et SM.
- ❖ Etudier de façon plus approfondie d'autres propriétés biologiques de ces composés, à savoir les Propriétés anti-inflammatoires, antivirales et anticancéreuse...etc.les ligands base de Schiff et leurs complexes correspondants.
- ❖ l'utilisation de nos différents complexes, comme catalyseurs dans d'autres réactions de chimie organique.

Résumé

Les bases de Schiff sont une classe importante de ligands qui aident à élucider les mécanismes de diverses réactions dans les systèmes biologiques et chimiques en raison de la présence d'un groupe imine dans leurs structures. Les bases de Schiff ont un rôle important dans la chimie de coordination car elles ont une grande capacité à complexer les ions métalliques qui ont diverses applications dans les domaines chimique, biologique, médical et industriel. Nous nous sommes intéressés par:

- ✚ La synthèse de nouvelles séries de complexes stables avec des ions de métaux de transition de structures diversifiées partant par les bases de Schiff aromatiques substituées.
- ✚ Découvrir une multitude d'applications avec une seule molécule. Par exemple certains complexes peuvent avoir à la fois des propriétés biologiques : pouvoir antifongique et utilisés comme agent de corrosion.

Mots clés : Base de Schiff, complexe organométallique, inhibiteurs de corrosion, activité antifongique.

Abstract

Schiff bases are an important class of ligands that help elucidate the mechanisms of various reactions in biological and chemical systems due to the presence of an imine group in their structures. Schiff bases have an important role in coordination chemistry as they have a great ability to complex metal ions which have various applications in chemical, biological, medical and industrial fields. We are interested in:

- ✚ The synthesis of new series of stable complexes with transition metal ions of diversified structures starting with substituted aromatic Schiff bases.
- ✚ Discover a multitude of applications with a single molecule. For example, certain complexes can have both biological properties: antifungal power and used as a corrosion agent.

Key- words: Schiff bases, organometallic complex, corrosion inhibitor, antifungal activity.

المخلص

قواعد شيف هي فئة مهمة من الروابط التي تساعد في توضيح آليات التفاعلات المختلفة في النظم البيولوجية والكيميائية بسبب وجود مجموعة إيمين في هياكلها. تلعب قواعد شيف دورًا مهمًا في تنسيق الكيمياء لأنها تتمتع بقدرة كبيرة على تعقيد أيونات المعادن التي لها تطبيقات مختلفة في المجالات الكيميائية والبيولوجية والطبية والصناعية. توليف سلسلة جديدة من المجمعات المستقرة مع أيونات معدنية انتقالية لهياكل متنوعة تبدأ بقواعد شيف العطرية المستبدلة.

اكتشف العديد من التطبيقات باستخدام جزيء واحد. على سبيل المثال ، يمكن أن تحتوي بعض المجمعات على خصائص بيولوجية: قوة مضادة للفطريات وتستخدم كعامل تأكل.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف ، مركب عضوي معدني ، مثبطات التآكل ، نشاط مضاد للفطريات.

