



Faculté des sciences
Département de Chimie
réf :.....

كلية العلوم
قسم الكيمياء
مرجع :.....

Thèse de Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie

Option : Électrochimie-Corrosion

Réalisée par

M^{me} BOULECHFAR Chérifa

Intitulée :

Synthèse, caractérisation et étude théorique de nouveaux complexes à base des métaux de transition

Soutenue le 31/01/2023

Devant le jury composé de :

BOUDINAR Yamina	MCA	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Présidente
BOUFAS Sihem	Professeur	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Rapporteur
Djedouani Amel	Professeur	Ecole nationale supérieur – Constantine 3	Co- Rapporteur
NIGRI Soraya	Professeur	Université 8 Mai 1945-Guelma	Examinatrice
BENMEKHBI Lotfi	Professeur	Université Constantine 3	Examineur
NACEF Mouna	MCA	Université 8 Mai 1945-Guelma	Examinatrice
ALLAL Hamza	MCA	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Remerciements

Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitude envers **ALLAH** de m'avoir guidé et aidé dans la réalisation de ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie mécanique et Matériaux, Faculté de Technologie, Université 20 août 1955 de Skikda, 21000, **Algérie**.

- Tout d'abord je présente mes sincères remerciements et mes profonds respects à Madame, le Professeur **Sihem BOUFAS** d'avoir accepté de prendre en charge l'encadrement de ma recherche, pour m'avoir proposé ce sujet, pour la façon dont elle a dirigé ce travail, pour sa disponibilité, pour son soutien et ses connaissances scientifiques nécessaires à l'accomplissement de cette thèse et à Madame le Professeur **Amel DJEDOUANI** d'avoir accepté de prendre aussi en charge l'encadrement de ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigués durant toute la période de préparation de ce travail.
- Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Messoud LAGOUERA**, Directeur du Laboratoire de Génie mécanique et Matériaux, Faculté de Technologie, Université 20 août 1955 de Skikda, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.
- Mes remerciements s'adressent également à Madame **BOUDINAR Yamina**, Maître de Conférences à l'université 20 août 1955 Skikda d'Algérie, pour sa disponibilité et ses orientations, d'avoir accepté de présider le jury de ce travail, est pour moi un grand honneur.
- J'adresse également mes vifs et sincères remerciements: Madame **NIGRI Soraya**, Professeur à Université 8 Mai 1945-Guelma d'Algérie, Monsieur **BENMEKHBI Lotfi** Professeur à Université Constantine 3 d'Algérie, Madame **NACEF Mouna**, Maître de Conférences à Université 8 Mai 1945-Guelma d'Algérie, Monsieur **ALLAL Hamza** Maître de Conférences à Université 20 août 1955 –Skikda d'Algérie, pour leurs avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie des membres du jury de ma soutenance.
- Je tiens également à remercier mon époux Monsieur **Rachid ZOUTEN** pour m'avoir soutenu moralement et financièrement, pour m'avoir aussi encouragé à réaliser cette recherche.
- Je remercie très chaleureusement en exprimant ma profonde gratitude à Madame **Amel DELIMI**, chef du département de Technologie, Université 20 août 1955 de Skikda d'Algérie et ma collègue Madame **Hana FERKOUS**, pour m'avoir aidées, pour leurs

conseils précieux, et leurs connaissances scientifiques dans le domaine de la corrosion des matériaux.

- Je remercie également tous mes amis et mes collègues du département de Technologie, Université 20 août 1955 de Skikda-Algérie, et tout particulièrement ma sœur **Rahima BOULECHFAR** pour son soutien et pour m'avoir aidé toutes ces années.
- A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse, spécialement à Madame **Malika BERREDJEM** Professeur à Université Badji-Mokhtar Annaba. Sans oublier Madame **Souad DJELLALI** et Madame **Sihem LAAMARI**.

Dédicace

À tous ceux qui sont chers

Je dédie ce modeste travail à l'âme pure de mon père **Boukhmis**, qui m'a guidé vers le droit chemin et à ma chère mère **Rebiha BOULECHFAR**, qui éclaire ma vie.

Je dédie cette thèse à l'âme pure de ma belle-mère **Meriem MEZIMEZ**, qui m'a donné tout son amour.

Je dédie cette recherche à mon mari **Rachid ZOUITEN**, pour son aide précieuse dans ce projet et sa compréhension.

Ce modeste travail est également dédié:

À mes chers enfants: **Yahia, Adem et yaâkoub**

À mes frères: **Mouhamed et Toufik**

À mes sœurs: **Mounira, Nabila, Rahima, Samira et Selma**

À toute **ma famille et ma belle famille**

À tous **mes amies et mes collègues**

Résumé

La base de Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone et ses complexes des métaux de transition Mn (II), Co (II), et Zn (II) ont été synthétisés. Chaque molécule a été caractérisé en utilisant différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques telles que; IR, DRX, XPS et la recherche théorique.

Nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique pour tester l'électroactivité de ces composés dans une solution de DMSO/NBu₄PF₆. Nous avons également utilisé le test de piégeage des radicaux libres DPPH pour montrer les propriétés antioxydantes des ligands et ces complexes. Les composés testés peuvent être classés comme suit ; [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC] en fonction de leur capacité à piéger les radicaux DPPH. Ces composés peuvent contribuer au développement de médicaments thérapeutiques pour les troubles cliniques liés au stress.

Dans cette étude, les résultats expérimentaux et les études théoriques montrent que la base de Schiff et ses complexes sont très efficaces dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, dans la solution HCl à 1.0 M. Les efficacités d'inhibition de ces composés augmentent avec l'augmentation de la concentration de chaque composé. L'ordre de l'effet inhibiteur du ligand et ses complexes est le suivant : complexe de Mn > complexe de Co > complexe de Zn > ligand. Les méthodes suivantes : UV-Vis, DRX et MEB ont confirmé que l'inhibition était due à l'adsorption de ces composés sur la surface du métal.

Les simulations MC et les calculs DFT donnent un meilleur aperçu de la réactivité de la base de Schiff testées et ses complexes métalliques envers l'acier au carbone, montrant aussi une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Le mécanisme d'adsorption du FSC et de ses complexes de métaux de transition sur la surface métallique de l'acier au carbone XC38 en solution acide (1 M HCl) se produit par trois types de phénomènes: physisorption, chimisorption et rétrodonation.

De plus, les techniques électrochimiques, les mesures de perte de masse et les analyses de surface (MEB, FRX et XPS) ont été utilisés pour confirmer le pouvoir inhibiteur de la base Schiff FSC sur la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu H₂SO₄ à 0,5 M.

Mots clés : Bases de Schiff, Complexes des bases de Schiff, Acier, Corrosion, Inhibiteur, DFT.

Abstract

The base of Schiff 2-furaldehyde semicarbazone and its transition metal complexes Mn (II), Co (II), and Zn (II) were synthesized. Each molecule was identified using a mix of physicochemical and spectroscopic methods, such as IR, Powder X-ray, XPS, and theoretical research.

We used cyclic voltammetry to test the electroactivity of these compounds in a DMSO/NBu₄PF₆ solution. We also employed the DPPH free radical scavenging assay to show the antioxidant properties of the ligand and its complexes. The test samples may be classified as [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC] based on their ability to scavenge DPPH radicals. These compounds may aid in developing therapeutic medicines for stress-related clinical disorders.

In this study, the results of experimental and theoretical studies show that Schiff base and its complexes have good corrosion inhibiting efficiencies of carbon steel in the 1.0 M HCl solution. The inhibitor efficiencies of compounds increase with increasing concentration of the compounds. The order of inhibiting effect of the ligand and its complexes were reported as Mn complex > Co complex > Zn complex > ligand. The UV-Vis, XRD and SEM methods confirmed that the inhibition were due to adsorption of these compounds on metal surface.

The MC simulations and DFT calculations give a better overview on the reactivity of tested Schiff base and its metal complexes toward carbon steel showing good correlation with the experimental results. The mechanism of adsorption of FSC and its transition metal complexes on the metal surface of XC38 carbon steel in acidic solution (1M HCl) happens by three types of phenomena: physisorption, chemisorption and retrodonation

In addition, electrochemical techniques, weight loss measurements and surface analyzes (SEM, XFR and XPS) were used to confirm the inhibitory power of Schiff FSC base on the corrosion of XC38 carbon steel in a 0.5 M H₂SO₄ medium.

Key words: Schiff Bases, Schiff Base Complexes, Steel, Corrosion, Inhibitor, DFT.

ملخص

تم تصنيع قاعدة شيف (2-furaldéhyde semicarbazone) ومجمعاتها للمعادن الانتقالية (II) Mn و (II) Co و (II) Zn . ثم وصف كل مركب باستخدام طرق فيزيائية وكيميائية وطيفية مختلفة مثل؛ FT-IR و DRX و XPS والبحث النظري.

استخدمنا قياس الجهد الدوري لاختبار النشاط الكهربائي لهذه المركبات في محلول $\text{DMSO/NBu}_4\text{PF}_6$. واستخدمنا أيضًا اختبار إزالة الجذور الحرة DPPH لإظهار الخصائص المضادة للأكسدة لقاعدة شيف و معقداتها للمعادن الانتقالية. يمكن تصنيف المركبات المختبرة على النحو التالي ؛ $[\text{FSC-Mn}] < [\text{FSC-Co}] < [\text{FSC}]$ استنادًا إلى قدرتها على تثبيت الجذور DPPH. قد تساهم هذه المركبات في تطوير الأدوية العلاجية للاضطرابات السريرية المرتبطة بالتوتر.

في هذه الدراسة ، أظهرت النتائج التجريبية والدراسات النظرية أن قاعدة شيف ومجمعاتها فعالة جدًا في تثبيت تآكل الفولاذ الكربوني ، في محلول حمض الهيدروكلوريك 1 M ، حيث تزداد فعالية التثبيت لهذه المركبات مع زيادة تركيز كل مركب و يكون ترتيب التأثير المثبط لقاعدة شيف (ligand) ومجمعاته على النحو التالي: : معقد المغنيزيوم < معقد الكوبالت < معقد الزنك < قاعدة شيف, أكدت الطرق التالية : UV-Vis و DRX و MEB أن التثبيت التآكل كان بسبب امتصاص هذه المركبات على سطح المعدن.

تعطي عمليات محاكاة MC وحسابات DFT نظرة مثالية على تفاعل قاعدة شيف المختبرة و معقداتها المعدنية اتجاه الفولاذ الكربوني ، مما يدل على وجود علاقة جيدة مع النتائج التجريبية . تحدث آلية امتصاص FSC و معقداتها المعدنية الانتقالية على السطح المعدني للفولاذ الكربوني XC38 في محلول حمضي (HCl) من خلال ثلاثة أنواع من الظواهر: الامتصاص الفيزيائي، الامتصاص الكيميائي و رجوع التبرع.

بالإضافة إلى ذلك ، تم استخدام التقنيات الكهروكيميائية وقياسات فقد الوزن وكذلك تحليلات السطح (MEB و FRX و XPS) لتأكيد القوة المثبطة لقاعدة شيف FSC لتآكل الفولاذ الكربوني XC38 في وسط حمضي (H_2SO_4 بتركيز 0.5 M) .

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، معقدات قواعد شيف، الفولاذ، التآكل، المانع، DFT.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I: Aspects théoriques de l'étude	
I.1. Introduction	7
I.2. Généralités des bases de Schiff	7
I.2.1. Historique des bases de Schiff	7
I.2.2. Hugo Schiff: Une brève biographie	9
I.2.3. Préparation des bases de Schiff	9
I.2.4. Mécanisme de formation des bases de Schiff	10
I.2.5. Classification des ligands de base de Schiff	12
I.2.6. Chimie des semicarbazones	13
I.3. Métaux de transition	14
I.3.1. Généralités sur les métaux de transition	14
I.3.2. Propriétés physico-chimiques des métaux de transition	16
I.4. Complexes des bases de Schiff	16
I.4.1. Historique des complexes de base de Schiff	16
I.4.2. Préparation de complexes de métaux de transition	17
I.4.2.1. Méthode chimique conventionnelle ou humide	17
I.4.2.2. Méthode assistée par micro-ondes	17
I.4.3. Structure chimique des complexes de bases de Schiff	18
I.4.4. Différents types de complexes	21
I.4.5. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques	21
I.5. Activité antioxydante	21
I.5.1. Définition d'un radical libre	22
I.5.2. Définition des antioxydants	22
I.5.3. Types des antioxydants	22
I.5.3.1. Antioxydants synthétiques	22
I.5.3.2. Antioxydants naturels	23
I.5.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante	23
I.6. Corrosion et protection contre la corrosion	24
I.6.1. Généralité sur l'acier	24
I.6.1.1. Définition d'un acier	24
I.6.1.2. Différents types des aciers	24
I.6.1.3. Les aciers au carbone ou ordinaires	24
I.6.1.4. Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique	25
I.6.1.5. Diagrammes de Pourbaix du fer en milieu aqueux	26
I.6.2. Généralités sur la corrosion	28
I.6.2.1. Définition de la corrosion	28
I.6.2.2. Processus de la corrosion	28
I.6.2.2.1. Corrosion électrochimique	28
I.6.2.2.2. Corrosion chimique	29
I.6.2.2.3. Corrosion biochimique	29
I.6.2.3. Facteurs de la corrosion	29
I.6.2.4. Moyens de protection contre la corrosion	30
I.6.2.4.1. Protections par des inhibiteurs de corrosion	30
I.6.2.4.1.1. Définition d'un inhibiteur	30
I.6.2.4.1.2. Classification des inhibiteurs de corrosion	31

I.6.2.4.2.1. Classement selon la nature de la molécule inhibitrice	31
I.6.2.4.2.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique	33
I.6.2.4.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale	34
I.6.2.4.3. Alternatives des inhibiteurs de corrosion verts	35
I.7. Conclusion	36
Références bibliographiques	37
CHAPITRE II : Techniques d'étude et conditions expérimentales	
II.1. Introduction	45
II.2. Synthèse et méthodes d'identification structurales	45
II.2.1. Synthèse de ligand et ses complexes des métaux de transition	45
II.2.1.1. Synthèse du ligand	45
II.2.1.2. Synthèse des Complexes des métaux de transition	46
II.2.2. Méthodes d'identifications structurales	47
II.2.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	47
II.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	47
II.2.2.3. Diffraction des rayons X sur poudres	48
II.2.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	49
II.3. Techniques de caractérisation de la surface	49
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.3.2. Fluorescence des rayons X	50
II.3. Méthodes d'application de ligand et leurs complexes des métaux de transition	51
II.3.1. Activité antioxydante (méthode de piégeage des radicaux DPPH)	51
II.3.2. Application en électrochimie par la voltampérométrie cyclique	53
II.3.3. Méthodes d'évaluations contre de la corrosion	56
II.3.3.1. Méthodes électrochimiques	56
II.3.3.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps	56
II.3.3.1.2. Méthode stationnaire: courbes de polarisation	57
II.3.3.1.2. Méthode non stationnaire: spectroscopie d'impédance électrochimique	64
II.3.3.2. Conditions expérimentales des mesures électrochimiques	71
II.3.3.2.1. Solutions agressives	71
II.3.3.2.2. Matériau	72
II.3.3.2.3. Elaboration de l'électrode de travail	72
II.3.3.2.4. Polissage	72
II.3.3.2.5. Montage des essais électrochimiques	72
II.3.3.2.6. Condition des mesures électrochimiques	73
II.3.3.2. Méthode gravimétrique	74
II.3.3.3. Isothermes d'adsorption	75
II.3.3.3.1. Isotherme de Langmuir	75
II.3.3.3.2. Isotherme de Temkin	76
II.3.3.3.3. Isotherme de Frumkin	76
II.3.3.4. Etude d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone	77
II.3.3.5. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice	77
II.3.3.6. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire	79
II.4. Conclusion	80
Références bibliographiques	81

CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	85
III.2. Caractérisation des composés	85
III.2.1. RMN ¹H du ligand	87
III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	88
III.2.3. Technique de diffraction des rayons X sur poudre	89
III.2.4. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	91
III.2.5. Etude théorique par la technique AIM	95
III.3. Application du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition	98
III.3.1. Activité électrochimique par la voltammétrie cyclique	98
III.3.2. Activité antioxydante par le piégeage des radicaux libres DPPH	99
III.3.3. Activité anticorrosion	100
III.3.3.1. Application du ligand FSC et ses complexes métallique comme inhibiteur	100
III.3.3.1.1. Mesures électrochimiques	100
III.3.3.1.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique (PDP)	100
III.3.3.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	103
III.3.3.1.2. Mesures gravimétriques	108
III.3.3.1.2.1. Effet de la concentration	108
III.3.3.1.2.2. Effet de la température	110
III.3.3.1.3. Etude d'adsorption	112
III.3.3.1.4. Caractérisation de surface	115
III.3.3.1.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	115
III.3.3.1.4.2. Analyse par diffraction des rayons X	117
III.3.3.1.5. Etude théorique par des calculs de la chimie quantique	118
III.3.3.1.5.1. Calculs quantiques	118
III.3.3.1.5.2. Simulation de Monte Carlo (SMC)	124
III.3.3.1.6. Mécanisme d'inhibition du ligand FSC et ses complexes	125
III.3.3.1.6.1. Protonation des inhibiteurs	125
III.3.3.1.6.2. Adsorption des inhibiteurs	126
III.3.3.2. Application du ligand FSC comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution H₂SO₄ à 0,5M	129
III.3.3.2.1. Mesures électrochimiques	129
III.3.3.2.1.1. Mesures de potentiel de circuit ouvert (OCP)	129
III.3.3.2.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	130
III.3.3.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	131
III.3.3.2.2. Mesure gravimétrique	133
III.3.3.2.2.1. Effet de la concentration	133
III.3.3.2.2.2. Effet de la température	134
III.3.3.2.2.2.1. Paramètres de corrosion	134
III.3.3.2.2.2.2. Paramètres thermodynamiques d'activation	135
III.3.3.2.2.2.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption	138
III.3.3.2.3. Caractérisation de surface	141
III.3.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	141
III.3.3.2.3.2. Fluorescence des rayons X (FRX)	143
III.3.3.2.3.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	144
III.4. Conclusion	146
Références bibliographiques	147
Conclusion générale	155

Liste des Figures

CHAPITRE I: Aspects théoriques de l'étude	Page
Figure I.1: Portrait d'Hugo Schiff.	9
Figure I.2: Mécanisme de formation des complexes métalliques.	19
Figure I.3: Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L).	27
Figure I.4: Classification des inhibiteurs de corrosion.	31
Figure I.5: Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	34
Figure I.6: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	34
CHAPITRE II: Techniques d'étude et conditions expérimentales	
Figure II.1: Schématisation du principe de la fluorescence X.	51
Figure II.2: Structures de DPPH durant l'oxydation.	52
Figure II.3: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.	54
Figure II.4: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques.	55
Figure II.5: Suivi du potentiel libre-schéma.	56
Figure II.6: Courbe de polarisation $I = f(E)$.	58
Figure II.7: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	60
Figure II.8: Détermination graphique de la résistance de polarisation.	62
Figure II.9: Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{corr} = I_L$).	63
Figure II.10: Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{corr} < I_L$).	63
Figure II.11: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	66
Figure III.12: Représentation graphique de l'impédance: Nyquist (a), Bode (b).	68
Figure II.13: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (Cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).	69
Figure III.14: a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et b) diagramme d'impédance correspondant.	70
Figure II.15: a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant.	70
Figure II.16: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode.	71
Figure II.17: Schéma du dispositif de mesures électrochimiques.	73
CHAPITRE III: Résultats et discussions	
Figure III.1: Spectre RMN 1H du ligand FSC dans $CDCl_3$.	87
Figure III.2: Spectre IR du ligand FSC et ses complexes métalliques.	88
Figure III.3: Diagrammes DRX en poudre du ligand FSC et ses complexes métalliques.	90
Figure III.4: Spectres XPS généraux du ligand FSC et ses complexes métalliques.	92
Figure III.5: Spectres XPS à haut résolution des niveaux d'énergie C1s, N1s et O1s du ligand FSC et ses complexes métalliques.	94
Figure III.6: Liaisons critiques par la technique AIM pour les complexes FSC-Métal.	97
Figure III.7: Voltammogrammes cycliques du ligand et ses complexes métalliques dans	98

une solution 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMSO}$ à différentes vitesses de balayage : de l'intérieur vers l'extérieur 25, 50, 100, 200 et 400 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	
Figure III.8: Essais de piégeage des radicaux libres DPPH du ligand FSC et de ses complexes métalliques.	99
Figure III.9: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en l'absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et ces complexes métalliques dans une solution HCl à 1M.	101
Figure III.10: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de ligand FSC et ces complexes métalliques dans une solution HCl à 1M.	104
Figure III.11: Diagrammes de Bode pour la dissolution de l'acier au carbone XC38 en l'absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et de ses complexes métalliques dans une solution HCl à 1 M.	105
Figure III.12: Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte, (a) Solution sans inhibiteur (blanc) et (b) Solution contenant des inhibiteurs.	106
Figure III.13: Vitesse de corrosion de l'acier au carbone XC38 et l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition dans une solution de HCl à 1M.	109
Figure III.14: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans une solution de HCl à 1M à différentes concentrations du ligand FSC et ses complexes métalliques.	111
Figure III.15: Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes métalliques à différentes concentrations dans une solution de HCl à 1 M.	112
Figure III.16: Courbes d'étalonnage du ligand FSC et de ses complexes métalliques.	113
Figure III.17: Influence de la température sur le pourcentage d'adsorption du ligand FSC et ses complexes métalliques à surface d'acier au carbone XC38 immergés pendant 2 heures dans une solution de HCl à 1M.	114
Figure III.18: Images MEB de la surface de l'acier au carbone; (a) avant immersion, (b) après immersion dans HCl et (c, d, e et f) après immersion dans une solution HCl à 1M avec 500 ppm de FSC et ses complexes métalliques.	116
Figure III. 19: Diffractogrammes DRX de l'acier XC38 avant et après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en absence et en présence 500 ppm de FSC et ses complexes.	117
Figure III.20: Structures optimisées des complexes métalliques FSC-Métal et de la surface de Fe_{20} (la longueur de liaison est en Å).	118
Figure III.21: Orbitales frontières HOMO-LUMO du ligand FSC avec ses complexes métalliques et de la surface de Fe_{20} .	122
Figure III.22: Liaisons Fe-O et Fe-N former entre du ligand FSC et ses complexes métalliques avec la surface de Fe_{20} .	123
Figure III.23: Mécanisme de protonation du ligand FSC et ses complexes métalliques dans un milieu acide (HCl à 1M).	126
Figure III.24: Mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone XC38 dans une solution de HCl à 1M; (a) Sans inhibiteurs, (b) Avec $[\text{inhibiteur}]^+$ et (c) Avec $[\text{FSC-Zn}]^+$.	127
Figure III.25: Suivi du potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'acier XC38 à différentes concentrations de FSC dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M.	129
Figure III.26: Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M avec différentes concentrations de FSC.	130
Figure III.27: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC38 dans une solution	132

H ₂ SO ₄ à 0,5 M avec différentes concentration de FSC.	
Figure III.28: Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte, (a) Solution sans inhibiteur (blanc) et (b) Solutions contenant de FSC.	132
Figure III.29: Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour les échantillons d'acier XC38 en fonction des concentrations de FSC après 48 heures d'immersion dans une solution H ₂ SO ₄ à 0,5M.	133
Figure III.30: Influence de la concentration de FSC à différentes températures sur : (a) la vitesse de corrosion et (b) l'efficacité inhibitrice.	134
Figure III.31: Droites d'Arrhenius pour l'acier XC38 dans une solution H ₂ SO ₄ à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.	136
Figure III.32 : Variation de $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 en H ₂ SO ₄ à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.	136
Figure III.33: Isothermes d'adsorption de FSC sur la surface de l'acier au carbone XC38 à différentes températures : (a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin.	138
Figure III.34: Effet de la température sur $\ln K_{\text{ads}}$.	140
Figure III.35: Images MEB de la surface du XC38 avant (a) et après 24h d'immersion dans H ₂ SO ₄ à 0.5M sans (b) et avec addition de 500 ppm de l'inhibiteur (c).	142
Figure III.36: Spectres XPS déconvolués du FSC pur : (a) C 1s, (c) O 1s, (e) N 1s et pour l'acier au carbone traité par FSC : (b) C 1s, (d) O 1s, (f) N 1s, (g) S 2p et (h) Fe 2p.	144

Liste des Tableaux

CHAPITRE I: Aspects théoriques de l'étude	
Tableau I.1: Séries des métaux de transition.	15
Tableau I.2: Configuration électronique de la première série des métaux de transition.	15
Tableau I.3: Aciers ordinaires ou aciers au carbone non allié.	25
Tableau I.4: Facteurs de la corrosion.	29
CHAPITRE II: Techniques d'étude et conditions expérimentales	
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier X38 en pourcentage massique.	72
CHAPITRE III: Résultats et discussions	
Tableau III.1: Données spectrales IR (cm^{-1}) du ligand FSC et ses complexes métallique.	89
Tableau III.2: Paramètres cristallographiques du ligand FSC et ses complexes.	91
Tableau III.3: Énergies de liaison des électrons 1s et 2p des atomes correspondants des éléments déterminés par XPS.	93
Tableau III.4: Énergies de liaison N1s dans les complexes des métaux de transition avec le ligand FSC.	95
Tableau III.5: Paramètres de l'étude AIM pour les complexes FSC-Métal.	96
Tableau III.6: Pourcentage d'inhibition DPPH du ligand FSC et ses complexes.	99
Tableau III.7: Paramètres de polarisation du ligand FSC et de ses complexes.	102
Tableau III.8: Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice du ligand FSC et ces complexes métalliques contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1 M.	107
Tableau III.9: Descripteurs de réactivité globale du ligand FSC avec ses complexes métalliques et de la surface de Fe_{20} .	119
Tableau III.10: Caractéristiques des conformations d'adsorption du ligand FSC et ses complexes.	124
Tableau III.11: Energies d'adsorption (kcal/mol) des complexes FSC-M sur le plan Fe(110) : M=Zn, Co et Mn.	125
Tableau III.12: Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.	131
Tableau III.13: Paramètres d'activation pour l'acier XC38 en H_2SO_4 à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.	136
Tableau III.14: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin à différentes températures.	139
Tableau III.15: Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques d'adsorption.	141
Tableau III.16: Résultats FRX de l'acier au carbone XC38 avant et après immersion dans une solution H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 500 ppm de FSC pendant 24h.	143

Liste des symboles et abréviations

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : Distance interréticulaire.

θ : Angle de diffraction.

n : Ordre de diffraction.

% In : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH.

A_0 : Absorbance du témoin (radical DPPH) au temps 0.

A_t : Absorbance du mélange DPPH antioxydant au temps t (30 min).

E_i : Potentiel initial (volt).

v : Vitesse de balayage (V/s).

t : Temps (s).

i : Intensité du courant globale correspondante à la surtension ($A.cm^{-2}$).

i_0 : Courant d'échange correspondant à l'équilibre ($A.cm^{-2}$).

η : Surtension (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox en (V)).

α : Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$).

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1} .K^{-1}$).

T : Température (K).

F : Constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$).

R_p : Résistance de polarisation.

β_a : Coefficient de Tafel anodique.

β_c : Coefficient de Tafel cathodique.

ω : Pulsation ($rad.s^{-1}$).

Φ : Déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

f : Fréquence.

$|Z(\omega)|$: Module de l'impédance.

Z_r : Partie réelle d'impédance.

Z_i : Partie imaginaire d'impédance.

R_s : Résistance la solution.

R_{ct} : Résistance de transfert charge.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

CEE : Circuit électrique équivalent.

Δm : Perte de masse.

S : Surface.

t : Temps.

V_{corr} : Vitesse de corrosion.

m_1 : Masse initiale avant immersion.

m_2 : Mmasse finale après immersion.

E (%) : Efficacité inhibitrice.

C : Concentration.

θ : Taux de recouvrement de la surface du métal.

R (%) : Pourcentage d'adsorption d'inhibiteurs.

E_a° : Énergie standard d'activation.

ΔH_a° : Enthalpie standard d'activation.

ΔS_a° : Entropie standard d'activation.

H : Constante de Planck,

N : Nombre d'Avogadro.

K_{ads} : Constantes d'équilibre d'adsorption.

ΔG_{ads}° : Énergie libre standard d'adsorption.

ΔH_{ads}° : Enthalpie d'adsorption.

ΔS_{ads}° : Entropie d'adsorption.

HOMO : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.

LUMO : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus bas inoccupée.

μ : Moment dipolaire.

χ : Électronégativité absolue.

η : Dureté.

σ : Mollesse.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

Introduction générale

Les bases de Schiff sont parmi les composés organiques les plus largement utilisés [1]. Comme : pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaires en synthèse organique, comme stabilisateurs de polymères [2, 3] et comme des inhibiteurs de corrosion [4]. Les bases de Schiff offrent une grande diversité d'activités biologiques, notamment des propriétés antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, anti-inflammatoires, antivirales et antipyrétiques [5-7].

Par conséquent, les bases de Schiff symétriques et non symétriques ont été largement utilisées dans la complexation comme ligands avec des ions métalliques [8].

Dans de nombreux cas, à côté des atomes donneurs d'azote (N) dans les bases de Schiff, il existe plusieurs autres atomes donneurs tels que l'oxygène (O) et le soufre (S) dans les squelettes des ligands, de sorte qu'ils peuvent être coordonnés aux ions de métaux de transition dans les différents modes pour former les complexes métalliques stables [9].

Les bases de Schiff et ses complexes métalliques se sont avérés être des pistes prometteuses pour la recherche synthétique et structurelle en raison de leur synthèse relativement simple et de leur diversité structurelle. Ils ont été largement étudiés en raison de leurs incroyables propriétés chimiques et de leurs applications dans divers domaines [10, 11]. Les bases de Schiff ainsi que leurs complexes métalliques ont des applications commises en médecine comme antimicrobiens, antioxydants et anti-inflammatoires, et dans l'industrie comme inhibiteurs de corrosion [12-14].

Les semicarbazones sont parmi les ligands donneurs d'azote-oxygène les plus pertinents en chimie et également ils ont aussi une aptitude à donner des complexes avec divers ions métalliques. Elles sont actives biologiquement; de nombreuses études ont démontré que cette activité peut augmenter avec la complexation [15, 16].

L'importance des composés de coordination métalliques en tant qu'antioxydants pour préserver les êtres vivants et les cellules du stress oxydatif ou des radicaux libres a récemment été étudiée [17]. Les bases Schiff tridentées et tétradentées et leurs complexes métalliques, y compris les donneurs de N et de O, ont une activité modérée à élevée de piégeage des radicaux DPPH [18, 19].

Plusieurs complexes métalliques de bases de Schiff ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion [20, 21]. Les molécules de base de Schiff forment normalement des films adsorbés minces et persistants sur la surface du métal, qui diminuent la vitesse de

corrosion en ralentissant la réaction anodique, la réaction cathodique ou les deux [22]. D'autres facteurs, notamment la taille de la molécule, l'environnement et la nature du métal, les paramètres expérimentaux tels que la concentration de l'inhibiteur, la structure moléculaire et la nature des substituants de la molécule elle-même, doivent également être pris en compte [23]. Certaines bases de Schiff et certains complexes de métaux de transition ont été signalés comme des inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'acier doux, l'aluminium, le cuivre et le zinc en milieu acide [24, 25]. Il a été démontré que les simulations de dynamique moléculaire (MD) et les calculs de la théorie de la fonction de la densité (DFT) apportent des avancées importantes à la connaissance des processus fondamentaux qui régissent les interactions moléculaires entre diverses substances inhibitrices et les surfaces métalliques [26, 27]. Certains chercheurs ont étudié le processus d'inhibition de la corrosion en utilisant des méthodes théoriques de DFT et de MD [28, 29].

Dans ce présent manuscrit nous décrivons tout d'abord la structure générale de la base de Schiff et ses complexes, leur chimie de coordination et leur synthèse, ensuite l'application de ces composés en électrochimie par voltammétrie cyclique et en biologie par l'activité antioxydante, selon la méthode radicalaire DPPH. Enfin, l'utilisation de ces composés comme des inhibiteurs de corrosion nous intéresse et constitue l'essentiel des travaux de recherche de cette thèse.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation et l'application d'un ligand base de Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC) ainsi que ses complexes des métaux de transition le cobalt (II), le zinc (II) et le manganèse (II).

Dans *le premier chapitre*, une présentation plus détaillée du contexte de cette étude, ainsi que des rappels bibliographiques sur les ligands des bases de Schiff et les complexes métalliques. Nous présentons par la suite des notions sur l'activité antioxydante et des généralités sur la corrosion des métaux avec des notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième Chapitre est dédié aux techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Tout d'abord nous avons présenté les méthodes de synthèse du ligand Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC) et ses complexes, les techniques d'analyses structurales

utilisées pour l'identification de ces composés notamment ; la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre et la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). Ensuite, nous avons expliqué les principes des méthodes expérimentales utilisées dans l'application de nos composés en électrochimie par la voltammétrie cyclique et en biologie par l'activité antioxydante à l'aide du test de piégeage des radicaux libres DPPH. Puis, nous avons présenté les méthodes appliquées pour quantifier l'effet de ces composés sur la corrosion de l'acier au carbone XC38 telles que ; les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) et les méthodes non électrochimiques (méthode gravimétrique). Les analyses de surface sont effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). Enfin, nous avons expliqué le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans *le troisième chapitre*, nous avons exposé les résultats avec leurs discussions de notre étude. Ces résultats confirment; l'électroactivité, l'activité antioxydante et le pouvoir inhibiteur de la corrosion de nos composés.

A la fin de ce manuscrit, nous avons présentés une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] H Schiff. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 131, 118-119 (1864).
- [2] D N Dhar, C L Taploo. Schiff bases and their applications. Journal of Scientific and Industrial Research, 41(8), 501-506 (1982).
- [3] M C Silva, D L Silva, LV Modolo, R B Alves, M A Resende, C V B Martins, Â Fátima. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. Journal of Advanced Research, 2(1), 1–8 (2011).
- [4] L Shulan, C Shenhao, L Shengbin, M Houyi, Y Rui, L Dexin. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosioninhibitors for copper. Corrosion Science, 41(7), 1273–1287N (1999).
- [5] P Przybylski, A Huczynski, K Pyta, B Brzezinski, F Bartl. Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols. Current Organic Chemistry, 13(2), 124–148 (2009).
- [6] A O Souza, F C S Galetti, CL Silva, B Bicalho, M M Parma, S F Fonseca. Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. Química Nova, 30(7) 1563-1566 (2007).
- [7] Z Guo, R Xing, S Liu, Z Zhong, X Ji, L Wang, P Li. Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. Carbohydrate Research, 342(10), 1329–1332 (2007).
- [8] A Golcu, M Tumer, H Demirelli, R A Wheatley. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. Inorganica Chimica Acta, 358(6), 1785–1797 (2005).
- [9] F Tisato, F Refosco, G Bandoli. Structural survey of technetium complexes. Coordination Chemistry Reviews, 135, 325–397 (1994).
- [10] M Y Enis, S A R Thahira, T Edward, V Abhimanyu, C Karen, M T, Mohamed, A Haslina. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Transition Metal Complexes Derived from N, S Bidentate Ligands. International Journal of Molecular Sciences, 16(5), 11034–11054 (2015).
- [11] P S S P Mini, S T D Manickam, R Antony, S Muthupoongodi, S M Sathyashee. New class of Copper (II) complex derived from Isatin and Thiosemicarbazide - Synthesis, Spectral Characterization and biological activity. Pharma Chem, 8(4), 67–76 (2016).
- [12] A W Mohammed. Synthesis, Characterization and the Corrosion Inhibition Study of Two Schiff Base Ligands Derived From Urea and Thiourea and Their Complexes with Cu(II) and Hg(II) Ions. Journal of Physics, Conference Series, 1003, 012017- (2018).
- [13] M S El-Shahawi, M S Al-Jahdali, A S Bashammakh, A A Al-Sibaai, H M Nassef,. Spectroscopic and electrochemical characterization of some Schiff base

- metal complexes containing benzoin moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 459–465 (2013).
- [14] N Uzma, A Zareen, J N Kausar, A A Muhammad, K Sehrish, B T Maryum, S Asma, L Faroha, H Rizwan, S Faiz Ullah. Biferrocenyl Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for an aluminium alloy in HCl solution: a combined experimental and theoretical study. *RSC Advances*, 10(13), 7585-7599 (2020).
- [15] N C Kasuga, K Onodera, S Nakano, K Hayashi, K Nomiya. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone) and semicarbazone ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(7), 1176–1186 (2006).
- [16] A Sreekanth, U L Kala, C R Nayar, M R P Kurup. Cobalt(III) complexes of 2-hydroxyacetophenone N(4)-phenyl semicarbazone containing heterocyclic coligands: syntheses, structure and spectral studies. *Polyhedron*, 23(1), 41–47 (2004).
- [17] E Ikechukwu, A Peter. Ruthenium (III) Complexes of Heterocyclic Tridentate (ONN) Schiff Base: Synthesis, Characterization and its Biological Properties as an Antiradical and Antiproliferative Agent. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(1), 60- (2016).
- [18] S C Bernadette, D Brian, A E Denise, K Kevin, R Georgina, R T Venkat, W Walsh. Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases. *Inorganica Chimica Acta*, 363(14), 4048–4058 (2010).
- [19] K S Prasad, L S Kumar, S Chandan, B Vijaya, H D Revanasiddappa. synthesis, characterization and dna interaction studies of copper (II) complex of 4(3h)-quinazolinone-derived schiff base. *Analele Universitatii Bucuresti Chimie*, 20(1), 07–13(2011).
- [20] A A Farag, M A Migahed, A M Al-Sabagh. Adsorption and inhibition behavior of a novel Schiff base on carbon steel corrosion in acid media. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 307–315 (2015).
- [21] L Jie, L Zheng, Y Shuai, L Jin. Synthesis, crystal structures, and spectral characterization of tetranuclear Mn(II) complex with a new Schiff base ligand and molecular dynamics studies on inhibition properties of such Schiff base. *Journal of Molecular Structure*, 1037, 191–199 (2013).
- [22] C B P Kumar, K N Mohana. Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1031–1042 (2014).
- [23] M M Ibrahim, R S A Hameed, A A H Abu-Nawwas. Schiff bases and their metal complexes as corrosion inhibitors for steel alloys in acidic media. *Organic CHEMISTRY An Indian Journal OCAIJ. Chem*, 9(12), 493-499 (2013).

- [24] A Kumar. Corrosion resistance properties of Benzhydrylidene- (3, 5-dimethoxy-phenyl)-amine on mild steel in 0. 5M sulphuric acid media. *International Journal of Chemistry and Applications*, 5 (3), 191-499 (2013).
- [25] M Mahdavian, M M Attar. Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel. *Corrosion Science*, 51(2), 409– 414 (2009).
- [26] K Benbouguerra, S Chafaa, N Chafai, M Mehri, O Moumeni, A Hellal. Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure* (2018).
- [27] D Daoud, T Douadi, H Hamani, S Chafaa, M Al-Noaimi. Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study. *Corrosion Science*, 51, 2137-2154 (2015).
- [28] W Daxi, L Shuyuan, Y Yu, W Mingjun, X Heming, C Zhaoxu. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 41(10), 1911-1919 (1999).
- [29] C Öğretir, B Mihçi, G Bereket. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure*, 488, 223–231 (1999).

CHAPITRE I :

Aspects théoriques de l'étude

I.1. Introduction

Les bases de Schiff sont d'intérêt important dans la chimie de coordination, ces composés peuvent former des liaisons de coordination en particulier avec les métaux de transition. Les complexes de base de Schiff présentent une large gamme d'activités biologiques et sont connus pour leur bonne contribution industrielle pour diverses applications catalytiques et comme des inhibiteurs de corrosion.

Ce chapitre est consacré aux rappels bibliographiques sur les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques. Nous présentons par la suite des notions sur l'activité antioxydante et des généralités sur la corrosion des métaux avec des notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

I.2. Généralités sur les bases de Schiff

I.2.1. Historique des bases de Schiff

Les ligands de base de schiff, également connus sous le nom d'imines ou d'azométhine, ont été découverts par Hugo Schiff, après avoir condensé des amines primaires avec des composés carbonylés en 1864 [1, 2].

La Fuchsine (**Schéma I.1**) a été étudiée par Schiff en tant que réactif de Schiff en 1866, elle a été largement utilisée au cours des dernières décennies du XIXe siècle pour les colorants industriels.



Schéma I.1: Structure de la fuchsine.

Le ligand base de Schiff de type Salen est bien connu. Ce type a plusieurs structures asymétriques qui ont été rapportées par R. Atkins [3] en 1985, il a suggéré un terme plus général de type Salen par ligand tétradenté (ONNO). Les composés de base de Schiff Salen sont obtenus en condensant des dérivés de salicylaldéhyde avec des dérivés de diamine donnant des composés à deux groupes azote et deux groupes hydroxyle [4-6]. Ces types de

composés sont classés comme ligands Salen car ils forment des modes de coordination tétradentés comme indiqué ci-dessous (**Schéma I.2**).

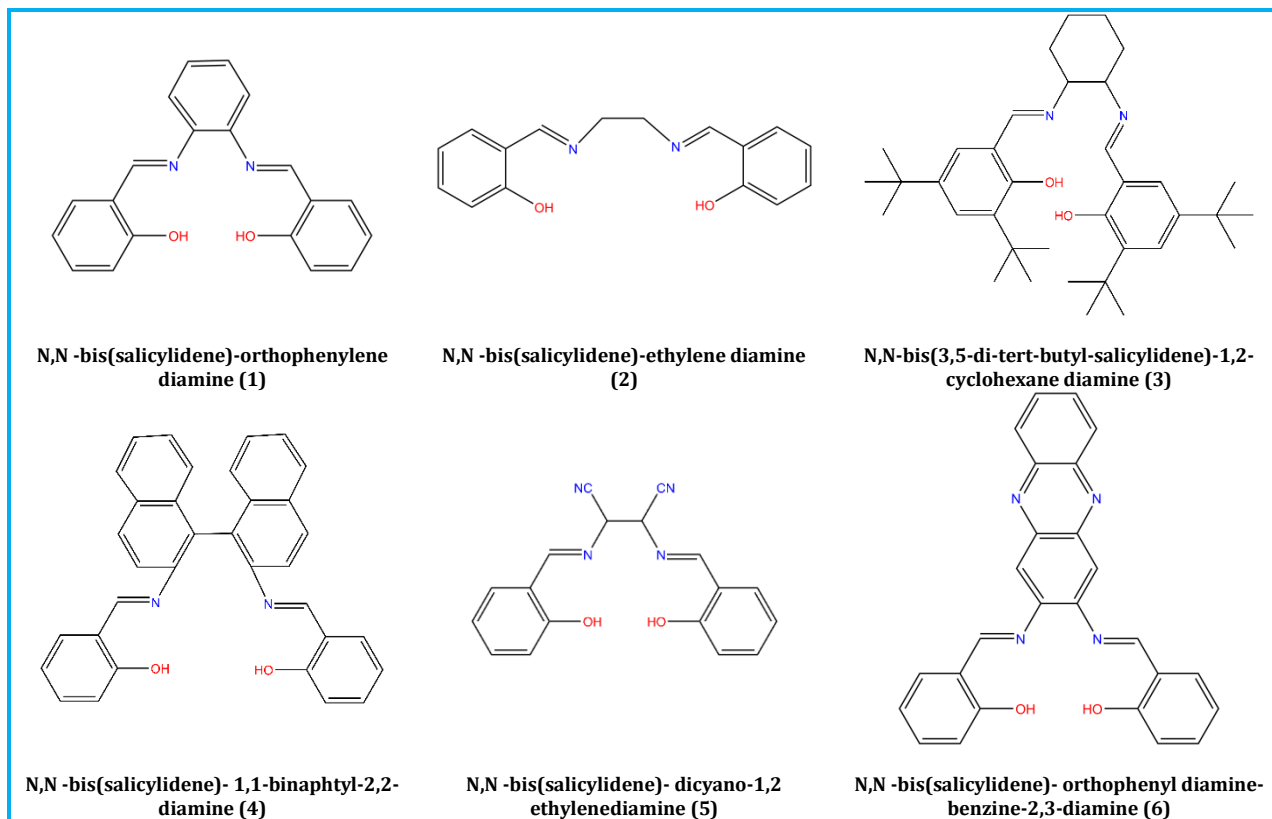


Schéma I.2 : Composés base de Schiff type Salen [4-6].

Les bases de Schiff se forment lorsqu'une amine primaire réagit avec un aldéhyde ou une cétone dans des conditions spécifiques. Les bases de Schiff sont parmi les composés organiques les plus largement utilisés [7]. Ils sont utilisés comme pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaires en synthèse organique, comme stabilisateurs de polymères [8, 9] et comme des inhibiteurs de corrosion [10]. L'atome d'azote de l'azométhine peut être impliqué dans la formation d'une liaison hydrogène avec les centres actifs des constituants cellulaires et interfère dans les processus cellulaires normaux [11], c'est pourquoi les bases de Schiff présentent un large éventail d'activités biologiques, notamment des propriétés antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, anti-inflammatoires, antivirales et antipyrétiques [12-15].

Qui est Schiff ? Le découvreur de ces composés presque oublié jusqu'à présent.

I.2.2. Hugo Schiff: Une brève biographie

Ugo (Hugo) Joseph Schiff (**Figure I.1**), l'un des fondateurs de la chimie moderne, est né à Francfort/Main, en Allemagne, le 26 avril 1834, il est issu d'une famille juive aisée de marchands [16], il a étudié la chimie et la physique à Francfort avec les professeurs Böttenger et Löwe, il a poursuivi ses études à Göttingen, où il a obtenu son diplôme en 1857 sous la direction du professeur Wölher, qui a été le premier chimiste à synthétiser l'urée à partir de composés inorganiques [17]. Sa thèse comprenait des études sur la chimie de l'aniline, expérience dont il devait faire bon usage dans ses études sur les bases de Schiff [18]. Pendant, les révolutions de 1848-1849 en Europe, Schiff a immigré en Italie en 1863 [19].

En 1864, Hugo Schiff, âgé de 30 ans, découvre la réaction des aldéhydes aromatiques avec les amines primaires pour donner des dérivés imines. La liaison imine $C=N$ présente les propriétés uniques d'être forte, comme prévu pour la double liaison covalente [20], ne s'intéresse plus à ses bases, Schiff, a décidé de découvrir de nouveaux domaines inconnus de la chimie organique et inorganique pendant la période qui se situe entre 1864-1866. Ce fondateur de la chimie moderne a passé sa longue carrière en Italie. Il a exercé le métier d'enseignant jusqu'à ce qu'il meurt en 1915.

Les composés de base de Schiff constituent une classe importante de ligands qui ont été étudiés en chimie de coordination. Les complexes métal-base de Schiff sont très connus pour leurs importances biologiques et catalytiques [21, 21].

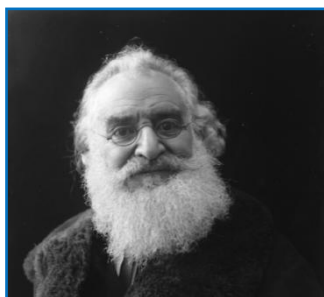


Figure I.1 : Portrait d'Hugo Schiff.

I.2.3. Préparation des bases de Schiff

Une base de Schiff est l'analogue azoté d'un aldéhyde ou d'une cétone dans laquelle le $C=O$ est remplacé par un groupe $C=NR$. Il est généralement formé par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec une amine primaire selon le schéma suivant (Schéma I.3) :

R_1 , R_2 et R_3 : peuvent-être des groupes alkyles ou aryles. Les bases de Schiff qui contiennent des substituants aryle sont plus stables et plus facilement synthétisées, tandis que celles qui contiennent des substituants alkyle sont relativement instables [22].

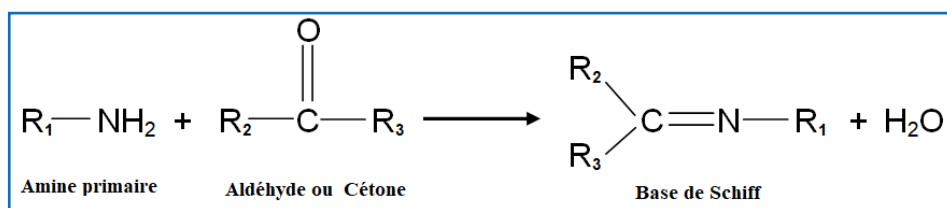


Schéma I.4 : Formation de la base de Schiff par réaction de condensation.

Les bases de Schiff des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables, tandis que celles des aldéhydes aromatiques ayant une conjugaison efficace sont plus stables [23]. La formation de bases de Schiff à partir d'aldéhydes ou de cétones est une réaction réversible et se produit généralement sous catalyse acide ou basique, ou par chauffage (**Schéma I.5**).

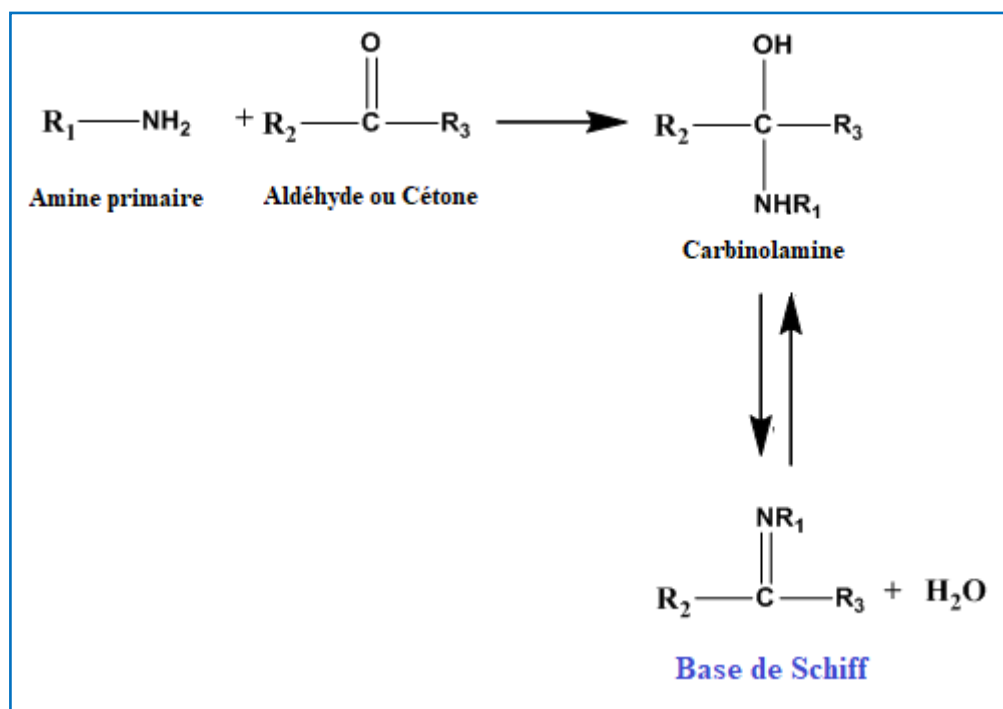


Schéma I.5 : Réaction réversible d'une base de Schiff.

I.2.4. Mécanisme de formation des bases de Schiff

Le consensus général du mécanisme de formation des bases de Schiff, comme illustré dans le **schéma I.6** est une addition nucléophile au groupe carbonyle. Dans la

formation de base de Schiff, le nucléophile est l'amine primaire. Dans la première partie du mécanisme, la seule paire d'électrons dans l'azote de l'amine attaque l'aldéhyde ou la cétone pour donner un composé d'addition instable appelé carbinolamine [24]. Ensuite, un déplacement 1,3-hydrogène suit qui facilite la perte d'eau par catalyse acide ou basique. La carbinolamine étant un alcool, elle subit une déshydratation catalysée par un acide.

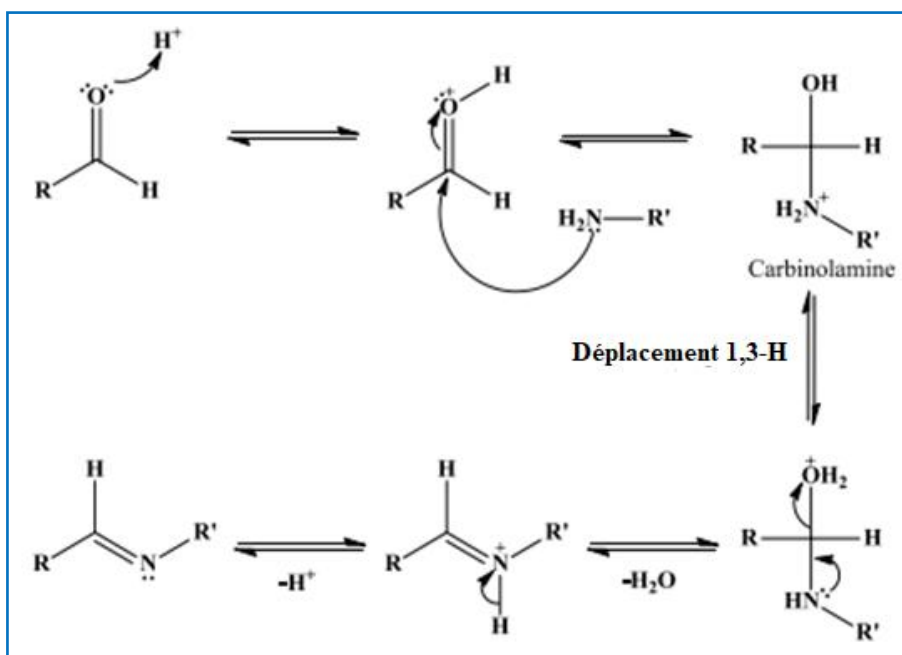


Schéma I.6 : Mécanisme de formation d'une base de Schiff.

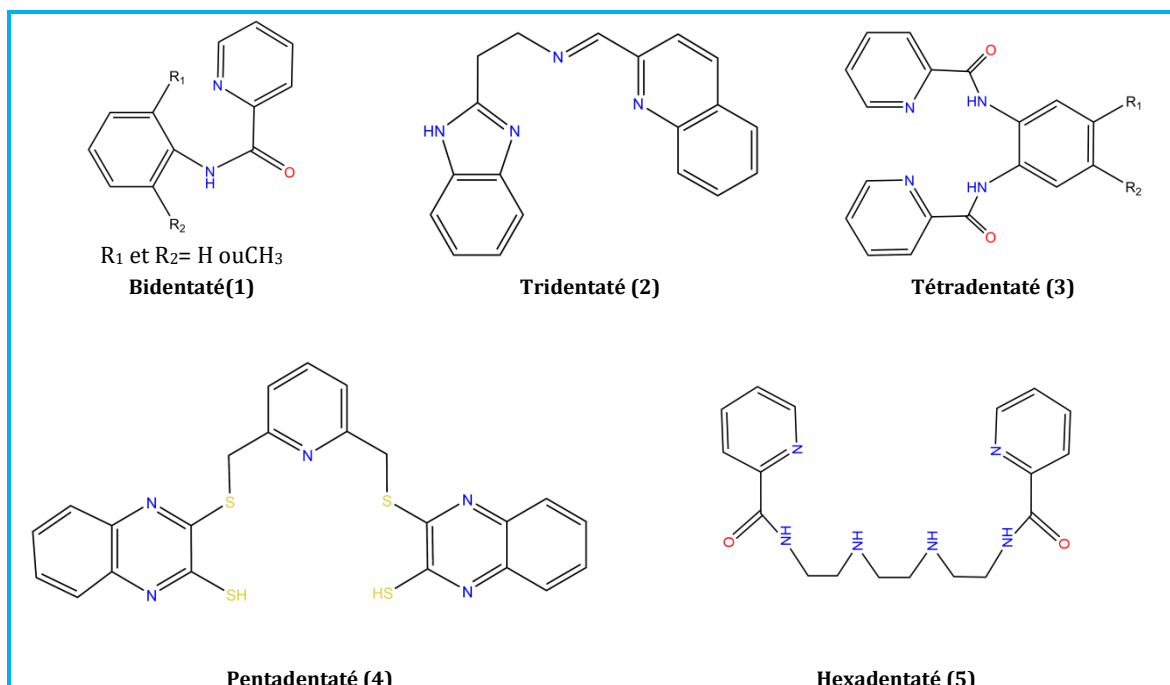
L'étape déterminante de la vitesse de formation de la base de Schiff est la déshydratation de la carbinolamine, et c'est la raison pour laquelle la réaction est catalysée par des acides ou l'acide de Lewis. Mais la concentration d'acide utilisée pour la catalyse ne peut pas être trop élevée car les amines sont des composés basiques. Si l'amine est déprotonée et devient non nucléophile, l'équilibre est tiré vers la gauche et la carbinolamine redevient aldéhyde ou cétone et amine primaire [24].

La catalyse basique est également utilisée pour la déshydratation des carbinolamines. La formation de la base de Schiff peut être divisée en deux étapes via un intermédiaire anionique, c'est-à-dire l'addition suivie d'une élimination [25].

I.2.5. Classification des ligands de base de Schiff

Les bases de Schiff ont joué un rôle majeur dans le développement de la chimie moderne de coordination. Généralement, dans les réactions de condensation, les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones conduisant à la formation de bases de Schiff, car les centres de réaction des aldéhydes sont stériquement moins encombrés que les cétones. De plus, le carbone supplémentaire de la cétone contribue à la densité électronique du carbone de l'azométhine et rend la cétone moins électrophile par rapport à l'aldéhyde. Les bases de Schiff aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables par rapport aux bases de Schiff aromatiques car ces dernières possèdent une conjugaison efficace et sont donc plus stables [26, 27].

Généralement, les bases de Schiff sont classées en ligands bidentés (1), tridentés (2), tétradentés (3) ou polydentés (4,5) capables de former des complexes très stables avec des ions de métaux de transition. Si elles contiennent des groupes fonctionnels supplémentaires tels que $-OH$, $-NH_2$ ou $-SH$, ces composés peuvent servir des ligands ayant des donneurs mixtes qui peuvent participer à des modes de coordination bi-, tri-, tétra- et supérieurs (**Schéma I.7**).



Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue d'obtenir des complexes car elles ont une grande capacité à chélater les ions métalliques. Parmi les

ligands de type tétradentés: NNNN, NNNO, ONNO, NSNO et NNOO [28]. Ces composés ont reçu une attention considérable en raison de leur potentiel en catalyse, de leurs propriétés antibactériennes, antifongiques et antitumeur, respectivement dans le domaine de la chimie, biologique, médicale et pharmaceutique. Certaines bases dérivées de Schiff sont aussi utilisées dans des domaines industriels comme des inhibiteurs de corrosion [29-32].

I.2.6. Chimie des semicarbazones

Les semicarbazones sont parmi les ligands donneurs d'azote-oxygène les plus pertinents en chimie (**Schéma I.8**), leurs formule générale est $(R_1R_2C=N-NH-C(O)-NH_2)$ et également ils ont une aptitude à donner des complexes avec divers ions métalliques. Elles sont actives biologiquement, nombreuses études ont démontré que cette activité peut augmenter avec la complexation [33, 34].

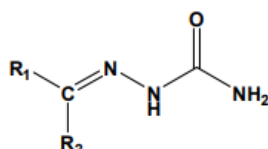


Schéma I.8 .Structure générale des semicarbazones

Les semicarbazones sont les bases de Schiff, généralement obtenues par condensation de semicarbazide avec des aldéhydes et des cétones appropriés (**Schéma I.9**) [35].

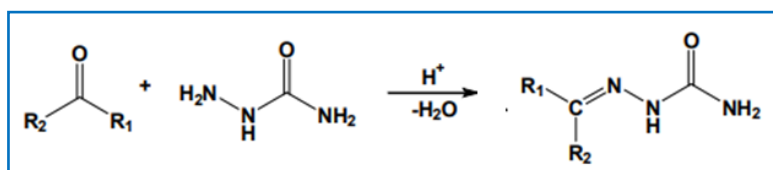


Schéma I.9: Méthode de synthèse des semicarbazones

Selon les recommandations de l'IUPAC, les semicarbazones peuvent être nommées en ajoutant le nom de classe «semicarbazone» après le nom de l'aldéhyde ou de la cétone condensée. Il est habituel d'inclure également dans cette classe les dérivés avec des substituants sur l'azote de l'amide. Le schéma de numérotation illustré dans le **Schéma I.10** est conforme au système IUPAC [35].

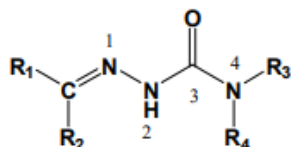


Schéma I.10 : Schéma de numérotation des semicarbazones.

Il est possible qu'ils existent sous des formes tautomères cétone (1) et énol (2) dans des complexes métalliques (**Schéma I.11**). Sous forme cétone, la semicarbazone agit comme un ligand bidenté neutre car ils se coordonnent à l'ion métallique via l'azote imine et l'oxygène carbonyle; tandis que sous forme d'énol, il peut se déprotoner et émerger pour servir de ligand bidenté mono anionique dans des complexes métalliques [36]. Le ligand peut se coordonner via les groupes N (NH) et O (C=O) en tant que bidenté. Bien qu'il puisse y avoir une position de coordination supplémentaire dans la semicarbazone, elle peut agir comme un ligand tridenté, c'est-à-dire de type NNO. Ainsi, il existe de fortes probabilités de coordination que le ligand puisse montrer à travers la transformation cétone-énol [36].

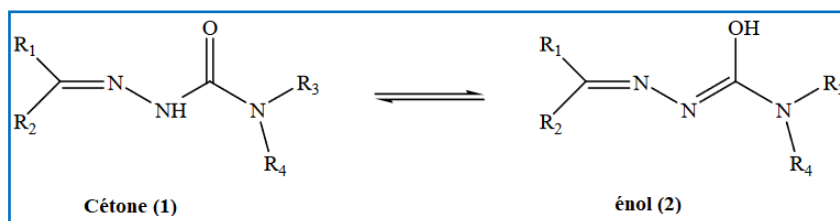


Schéma I.11 : Équilibre tautomérique des semicarbazones.

I.3. Métaux de transition

I.3.1. Généralités sur les métaux de transition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Les métaux de transition et ces alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisées dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyseur et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé. Les métaux de transition sont des éléments du bloc **d**, qui ont évolué progressivement une sous-couche électronique d'en dessous d'une sous-couche **s** saturée, Conformément à la règle de

Klechkowski (qui décrit le remplissage des sous-couches atomiques). Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n 4s^2$, $4d^n 5s^2$ et $5d^n 6s^2$, ils sont regroupés en trois séries (éléments **3d**, **4d**, **5d**) [37].

Tableaux I.1 : Séries des métaux de transition.

1^{ère} série	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2^{ème} série	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3^{ème} série	5d	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

En plus, on distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- ❖ Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).
- ❖ Les métaux non nobles, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

Les plus couramment étudiés sont les métaux de transition de la première série, listés dans le tableau **I.2**.

Tableau I.2 : Configuration électronique de la première série des métaux de transition.

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux
Scandium	Sc 21	$[Ar]3d^1 4s^2$	+3
Titane	Ti 22	$[Ar]3d^2 4s^2$	+2 +3 +4
Vanadium	V 23	$[Ar]3d^3 4s^2$	de +2 à +5
Chrome	Cr 24	$[Ar]3d^5 4s^1$	de +2 à +6
Manganèse	Mn 25	$[Ar] 3d^5 4s^2$	de +2 à +7
Fer	Fe 26	$[Ar]3d^6 4s^2$	de +2 à +6
Cobalt	Co 27	$[Ar] 3d^7 4s^2$	de +2 à +5
Nickel	Ni 28	$[Ar] 3d^8 4s^2$	de +2 à +4
Cuivre	Cu 29	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$	de +1 à +3
Zinc	Zn 30	$[Ar]3d^{10} 4s^2$	+2

I.3.2. Propriétés physico-chimiques des métaux de transition

Ils sont appelés les métaux de transition parce que ce sont les métaux qui font la transition vers l'utilisation des orbitales pour leur liaison. Par conséquent, ils sont parfois appelés les éléments du bloc *d*. Ces éléments sont très durs, avec des points de fusion et d'ébullition élevés [38]. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche *d*. Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième période (Ru, Os) [37].

La formation de complexes provoque la division des orbitales en deux sous-niveaux d'énergie, ce qui permet à de nombreux complexes d'absorber des fréquences lumineuses spécifiques. Ainsi, les complexes forment des solutions et des composés colorés. Les réactions de complexation reflètent parfois la solubilité relativement faible de certains composés [38].

I.4. Complexes des bases de Schiff

I.4.1. Historique des complexes de base de Schiff

La découverte des composés de base de Schiff a ouvert la voie à la synthèse des complexes de base de Schiff. Les complexes de base de Schiff ont été explorés au XIXe siècle pour leurs diverses utilisations [39].

Sophus Jorgensen au Danemark a synthétisé des conjugués métalliques pour la première fois au milieu des années 1870. En 1893, la percée majeure dans ce domaine s'est produite lorsque Alfred Werner a étudié une série des composés contenant du cobalt, du chlore et de l'ammoniac. Il a reçu le prix Nobel en 1913 pour son travail.

En 1960, l'activité antitumorale d'un complexe inorganique cis-diamminedichloroplatine (II) (cisplatine) a été découverte. Le cisplatine est devenu l'un des médicaments cytostatiques les plus fréquemment utilisés et les plus efficaces pour le traitement des carcinomes solides. D'autres métaux comme le gallium, le germanium,

l'étain, le bismuth, le titane, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le molybdène, le cuivre, l'or se sont révélés efficaces contre les tumeurs chez l'homme et les animaux.

Les médicaments à base de métaux sont également utilisés pour le traitement d'une variété de maladies, à savoir diabète, polyarthrite rhumatoïde, maladies inflammatoires et cardiovasculaires ainsi que des agents de diagnostic [40, 41].

Les traces de métaux sont essentielles pour les processus biologiques, car environ 30 à 40 % de toutes les protéines connues, y compris les métalloenzymes, nécessitent des cofacteurs métalliques (par exemple, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn) [42, 43].

Les complexes de base de Schiff sont connus pour leur contribution à la chimie de coordination en raison de leurs bonnes propriétés physico-chimiques. Les propriétés physico-chimiques des complexes des bases de Schiff varient selon le type de métal et les groupes fonctionnels des bases de Schiff utilisées.

I.4.2. Préparation de complexes de métaux de transition

Les complexes de métaux de transition sont synthétisés par l'ajout des sels métalliques ou des acétates métalliques avec des bases de Schiff par les méthodes suivantes :

I.4.2.1. Méthode chimique conventionnelle ou humide

Les complexes métalliques peuvent être préparés en agitant puis en portant au reflux un mélange des sels métalliques ou des acétates métalliques avec des bases de Schiff préparées en utilisant un solvant approprié, comme l'éthanol [44]. L'excès du sel métallique utilisé pour favoriser la réaction de complexation, peut être extrait par lavage puis, les complexes métalliques sont purifiés par recristallisation.

I.4.2.2. Méthode assistée par micro-ondes

Ces dernières années, la synthèse assistée par micro-ondes a attiré beaucoup d'attention. Les transformations chimiques sont réalisées par des applications d'irradiation par micro-ondes qui sont sans pollution, respectueuses de l'environnement, à faible coût et offrent des rendements élevés, un processus et une manipulation simples [45, 46].

1.4.3. Structure chimique des complexes de bases de Schiff

Les complexes des bases de Schiff dérivés des métaux de transition sont largement considérés et de préférence étudiés en raison de leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes [48]. Les propriétés physico-chimiques des complexes de base de Schiff telles que les arrangements géométriques, les propriétés redox, les modes de coordination multiples et les possibilités élevées d'échange de ligands en font des ligands précieux [47].

Les propriétés géométriques des composés organiques purs et celles des composés à base de métaux contribuent toutes deux à la capacité de fonctionnement des composés finaux souhaités. Les propriétés redox des complexes de base de Schiff couvrent la portée de l'état d'oxydation, du transfert d'électrons et des demi-réactions; où l'oxydation implique une perte d'électrons alors que la réduction implique un gain d'électrons. L'oxydation dans ce cas permet de mesurer l'ampleur de la réduction des composés à base de métaux [48, 49], où la plupart des composés à base de métaux et des métaux de transition subissent facilement un transfert d'électrons. Ceux-ci se produisent souvent sur des composés à base de métal constitués de métal de transition en raison du fait qu'ils sont riches en électrons et peuvent facilement donner des électrons [50]. Cependant, le mécanisme implique que le ligand donne une paire d'électrons au centre métallique.

Les larges applications des bases de Schiff ont suscité un grand intérêt pour leurs complexes métalliques. Les bases de Schiff sont considérées comme des «ligands privilégiés» en raison de leur capacité à stabiliser différents métaux dans divers états d'oxydation et leurs chélates métalliques sont largement étudiés en raison de la flexibilité, de la sensibilité et de la sélectivité synthétiques vis-à-vis de divers ions métalliques [51,52].

Dans de nombreux cas, à côté des atomes donneurs **N** dans les bases de Schiff, il existe plusieurs autres atomes donneurs tels que **O** et **S** dans les squelettes des ligands, de sorte qu'ils peuvent être coordonnés aux ions de métaux de transition dans les différents modes pour former les complexes métalliques stables [53].

Le mécanisme impliqué dans la formation des complexes métalliques à travers des ligands monodentés et bidentés est représenté dans la **figure I. 2:**

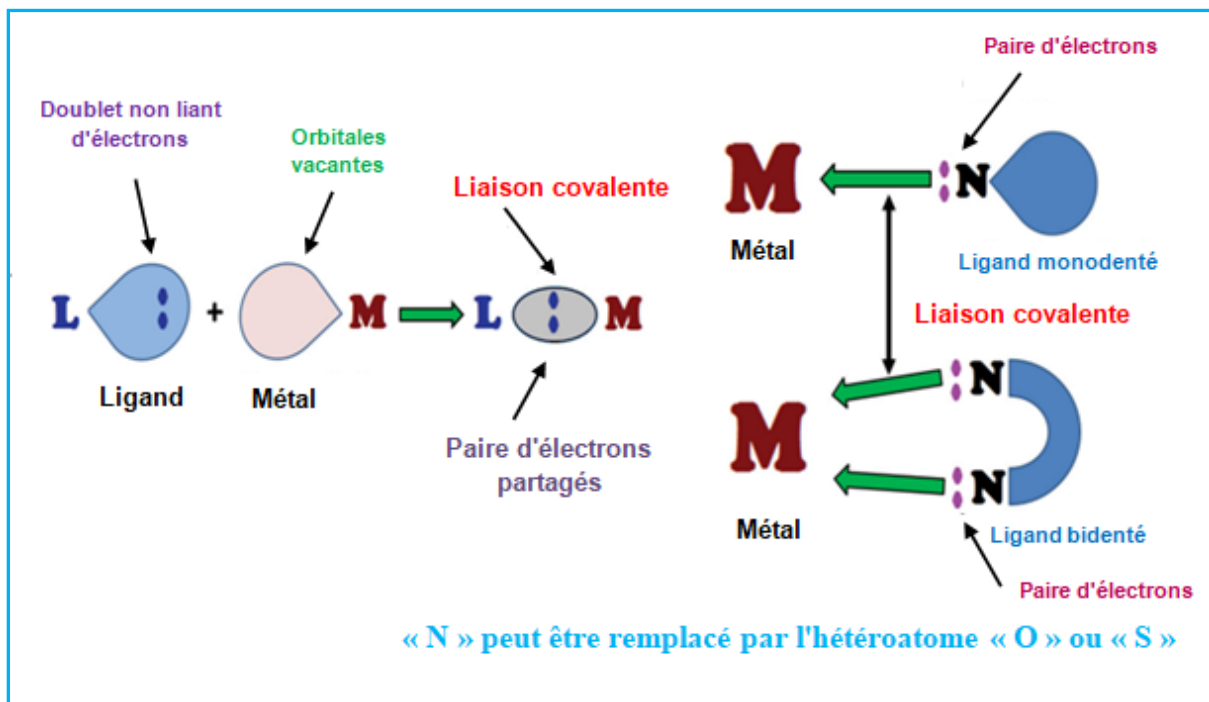


Figure I.2: Mécanisme de formation des complexes métalliques [54].

Les complexes suivants démontrent une capacité de coordination flexible telle que les modes de coordination bidentés et tridentés des complexes de base de Schiff (**Schéma I.12**).

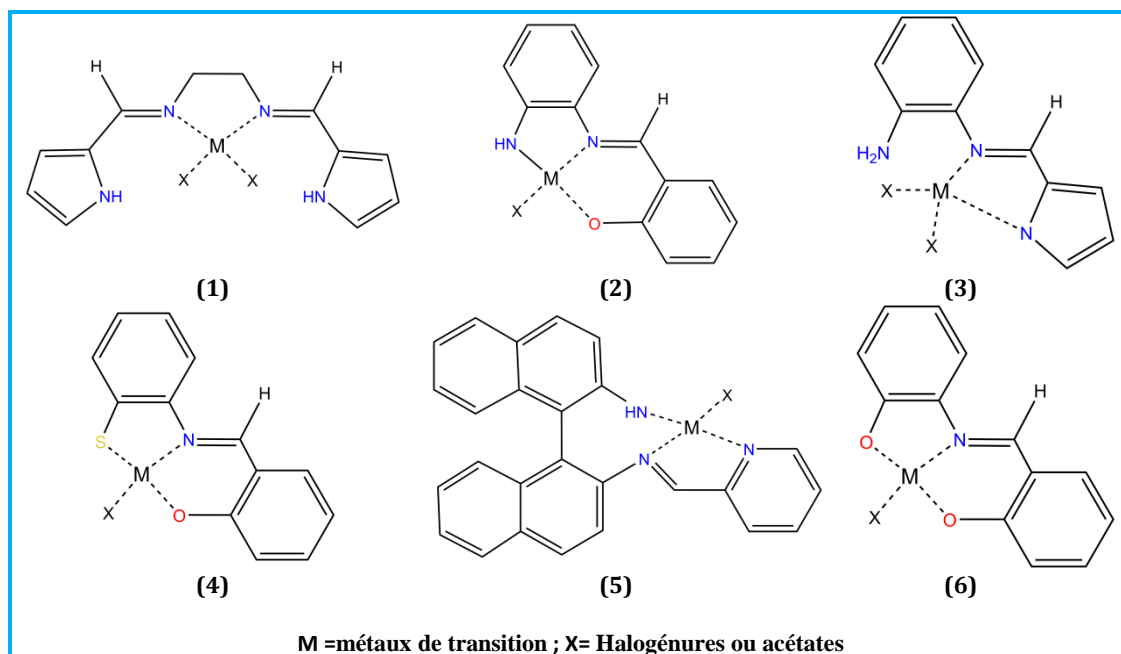


Schéma I.12: Coordination des ligands bidentés et tridentés aux métaux de transitions[55].

Un autre type de complexes de base de Schiff des dérivés du ligand Salen qui se coordonnent en tant que tétradentés, comme le montre dans la **figure1.5**.

Leur état d'oxydation peut être contrôlé grâce à la disposition géométrique du ligand Salen. Le site d'activité du centre métallique est réduit en raison du manque de liaison métal-halogénure hautement active [55].

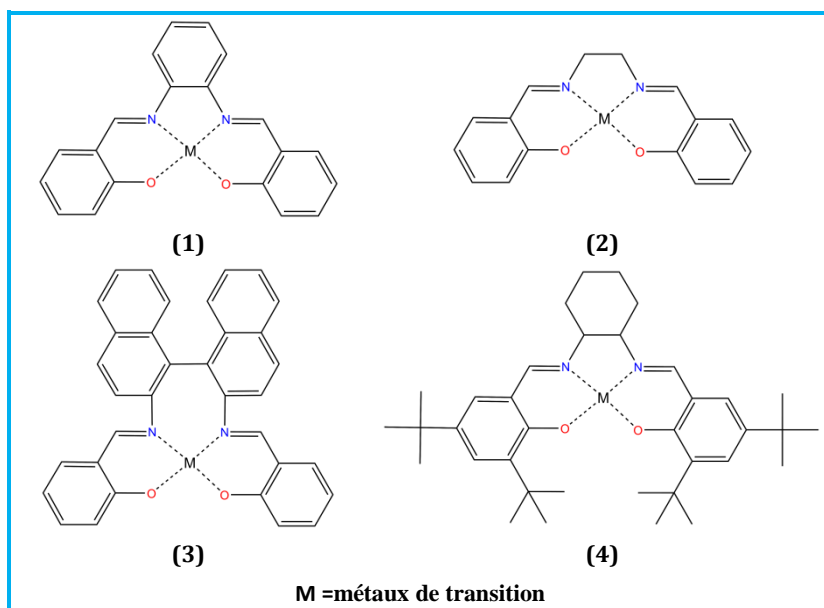


Schéma I.13: Coordination des ligands Salen au métal de transition [55].

Trois nouveaux complexes du cuivre (II), du zinc (II) et du nickel (II) ont été préparés en 1999 par T. Jeewoth et al [56] avec les bases de Schiff (DAPY)-(SalH), DAPY-(SalH)₂, DAPY-(4-OHBenz) et DAPY-(4-NO₂ Benz) selon la littérature [57, 58]. Un ligand base de Schiff mixte a été identifié et leurs complexes métalliques correspondants ont été caractérisés et identifiés par les différentes techniques spectrales usuelles. Les structures proposées de tous ces complexes métalliques sont représentées sur le schéma I.14. Ces bases de Schiff et certains de leurs complexes métalliques présentent des propriétés antibactériennes.

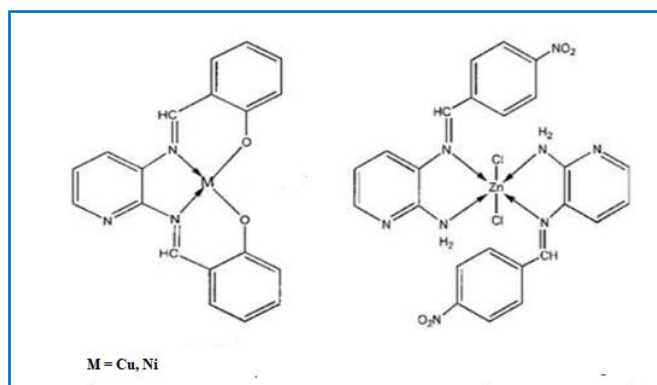


Schéma I.14: Structures des complexes proposés par T. Jeewoth et al [56].

1.4.4. Différents types de complexes

Les complexes précédents contiennent un seul ion central, ce sont des complexes monométalliques (mononucléaires). S'il contient deux ou plusieurs ions métalliques, il est dit bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire) ou polymétallique (polynucléaire).

Lorsque la distance métal-métal diminue, il se peut que les liaisons métal-métal soient formées et le complexe obtenu est dit agrégé (Cluster en anglais).

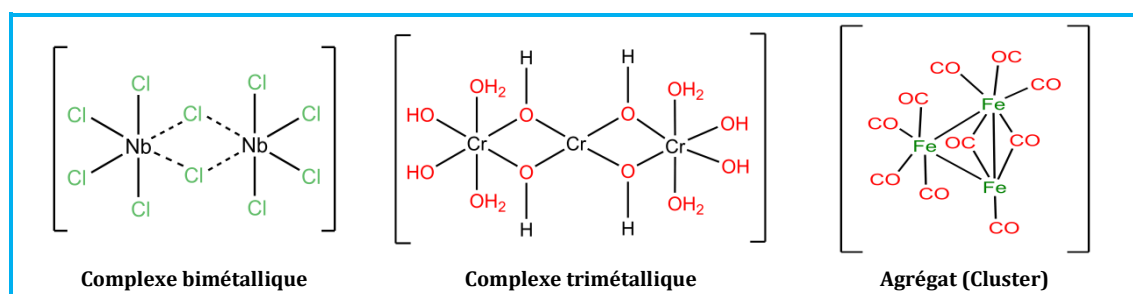


Schéma I.15: Différents types des complexes métalliques.

1.4.5. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques sont largement étudiés en raison de leur large gamme d'applications dans l'activité biologique telles que antifongique, antitumorale, antibactérienne, anticancéreuse, etc. Dans les produits pharmaceutiques ; comme catalyseur. Ils sont également utilisés dans les colorants, les polymères et appliqués aussi en nanotechnologie ; laser, transistor, comme agents générateurs de gaz, et mélanges pyrotechniques [36].

Les complexes de base de Schiff ont été largement étudiés pour leur application comme anticorrosion des métaux (inhibiteurs) [59, 60]. Ces composés sont utilisés dans les ordinateurs optiques, pour mesurer et contrôler l'intensité du rayonnement, dans le stockage de la mémoire moléculaire, dans les systèmes d'imagerie, en tant que matériau organique dans les mémoires optiques réversibles et dans les systèmes biologiques utilisés comme photodétecteurs.

I.5. Activité antioxydante

Les antioxydants sont des molécules d'avenir permettant une prévention efficace contre plusieurs maladies telle que les maladies cardiovasculaires, le cancer,, etc. Ces molécules donnent un espoir à la recherche médicale et scientifique. L'oxygène est la

source de vie pour les organismes aérobies, mais il peut être considéré également comme une source d'agression.

I.5.1. Définition d'un radical libre

Un radical libre se définit comme tout atome, groupe d'atomes ou molécules possédant un électron non apparié (célibataire) sur leur orbitale externe. Il s'agit d'espèces chimiques très réactives qui cherchent dans leur environnement un électron pour s'apparier (c'est-à-dire pour former une liaison chimique) [61]. Ces derniers endommagent la vie cellulaire en causant l'oxydation des lipides, des protéines et de l'ADN [62].

L'évolution de cette oxydation semble être la cause de nombreux phénomènes pathogènes et toxiques qui accélèrent le processus de vieillissement [63, 64].

I.5.2. Définition des antioxydants

Les antioxydants se définissent par leur capacité, même à faible concentration, à retarder de façon significative, ou à empêcher l'oxydation d'un substrat oxydable.

Selon Halliwell [65, 66], un antioxydant est toute substance chimique qui présente, à des faibles concentrations par rapport à un substrat oxydable, la capacité de ralentir ou inhiber de manière significative son oxydation (au niveau des macromolécules telles que les lipides, les acides nucléiques et les protéines) et le transformer en un composé plus stable ou d'éliminer les dommages oxydatifs à une molécule cible.

Les réactions d'oxydation impliquent des radicaux à la fois initiateurs et propagateurs. Les mécanismes antioxydants sont aussi multiples. Certains agissent préférentiellement en supprimant ou diminuant la formation des radicaux libres, notamment par des actions enzymatiques. En effet, de nombreuses molécules ou enzymes sont capables de piéger les radicaux libres. Il s'agit dans ce cas de réactions chimiques d'oxydoréductions [67].

I.5.3. Types des antioxydants

I.5.3.1. Antioxydants synthétiques

Présentent la plupart des antioxydants. Ils sont les plus utilisés surtout dans l'industrie alimentaire parce qu'ils représentent les antioxydants les plus efficaces et les

moins chers tels que l'hydroquinone, pyrogallol, acide gallique et gallate et le butylhydroxytoluène [68].

Le butylhydroxyanisole (BHA), le butylhydroxytoluène (BHT) sont des antioxydants synthétiques les plus utilisés. Ceux-ci sont principalement employés comme conservateurs, à faible concentration, dans les produits cosmétiques et alimentaires afin de protéger les lipides du rancissement [69, 70].

I.5.3.2. Antioxydants naturels

On distingue deux sources d'antioxydants naturels l'une est apportée par l'alimentation sous forme de fruits et légumes riches en vitamines C, E, caroténoïdes, ubiquinone, flavonoïdes, glutathion ou acide lipoïque; l'autre est endogène et se compose d'enzymes (superoxydedismutase, glutathion peroxydase, catalase), de protéines (ferritine, transferrine, céruléoplasmine, albumine) et de systèmes de réparation des dommages oxydatifs comme les endonucléases. A cela s'ajoutent quelques oligoéléments comme le sélénium, le cuivre et le zinc qui sont des cofacteurs d'enzymes antioxydantes [71, 72].

I.5.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante est considérée comme la capacité à piéger les radicaux libres, par rapport à un atome d'hydrogène ou d'un électron et la stabilisation des espèces formées. Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer l'activité antioxydante dans le système biologique in vitro mais il reste très compliqué in vivo [73]. Elles peuvent être classées en deux groupes selon deux mécanismes: soit par le transfert d'atome d'hydrogène, soit par le transfert d'un simple électron. Parmi ces techniques, nous citons:

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

I.6. Corrosion et protection contre la corrosion

I.6.1. Généralité sur l'acier

Le fer est le métal le plus important sur terre de par l'abondance de son minerai (environ 5% de l'écorce terrestre externe) [74], essentiellement sous forme d'oxydes, notamment l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 .

Aujourd'hui le fer est de loin le métal le plus utilisé, principalement sous la forme d'alliages (acier et fonte), dans la construction métallique, le bâtiment, les équipements publics, pour les moyens de transport,...etc.

I.6.1.1. Définition d'un acier

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn ...etc. D'une façon générale ; les aciers possèdent d'excellentes propriétés. Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [75, 76].

I.6.1.2. Différents types des aciers

Les aciers présentent un très grand nombre de nuance différente. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière nous permet de recenser quatre familles d'aciers :

- Les aciers au carbone d'usage général.
- Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non.
- Les aciers à outils.
- Les aciers inoxydables.

I.6.1.3. Les aciers au carbone ou ordinaires

Les aciers ordinaires sont des aciers standards d'usage général. Ils sont constitués d'environ 80% de la production des aciers [77].

Tableau I.3 : Aciers ordinaires ou aciers au carbone non allié [77].

Nuance	Pourcentage de carbone (C)	Charge de rupture en hbar (p) état recuit	Emplois
Extra doux	C<0.15	33<P<42	Tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
Doux	0.15<C<0.20	37<P<46	Charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fils ordinaires
Demi doux	0.20<C<0.30	48<P<55	Pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
Demi dur	0.30<C<0.40	55<P<65	Petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
Dur	0.40<C<0.60	65<P<75	Pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
Extra dur	0.60<C	75<P	Outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

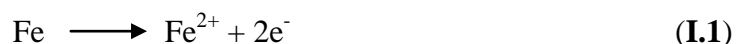
Dans notre travail on a utilisé l'acier demi-doux(XC38) parce qu'il est :

- ✓ Faiblement résistant à la corrosion ;
- ✓ Le prix moins cher ;
- ✓ Plus utilisé dans l'industrie ;
- ✓ L'acier le matériau le mieux placé pour relever les défis du futur.

I.6.1.4. Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique

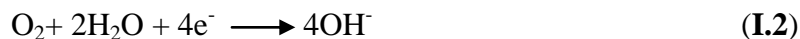
L'acier au carbone est largement utilisé, son application touche un vaste secteur industriel, son inconvénient majeur est sa vulnérabilité à la corrosion, surtout lorsqu' il est en contact avec un milieu agressif tel que l'acide chlorhydrique.

En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires simultanées. Dans la zone anodique, on a par exemple:



Les ions ferreux Fe^{2+} passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la

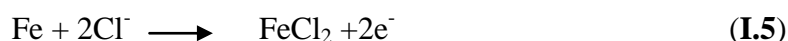
réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (I.2) ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (I.3) [78] :



Les ions hydroxyde OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations des ions ferreux et hydroxyde le permettent :



Généralement, en milieu acide chlorhydrique, les anions Cl^- peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit [79]:



FeCl_2 est un produit instable, il sera oxydé en FeOOH , et Cl^- se libéré à nouveau, pour redémarrer un nouveau cycle [80].

Le FeOOH peut se transformer en Fe_2O_3 (hématite), en présence d'oxygène et en Fe_3O_4 (magnétite) si l'oxygène est insuffisant [81]. Ces composés, en recouvrant la surface métallique, forme une couche de passivation qui peut s'avérer protectrice selon son étanchéité. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion.

En général, en milieu acide, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvatés H^+ et il se forme une couche de produit de corrosion composée principalement de Fe_2O_3 [82].

I.6.1.5. Diagrammes de Pourbaix du fer en milieu aqueux

Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre [83]. Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH.

La **figure I.3** montre un exemple de diagramme E-pH pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standard ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$). Dans cet

exemple, seules l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont prises en compte. La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} mol/L. Ce diagramme met en évidence plusieurs domaines :

- corrosion du métal : zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ;
- immunité du métal : zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe) ;
- passivation du métal : zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ;
- stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : région délimitée par les droites parallèles, en traits pointillés (a) et (b).

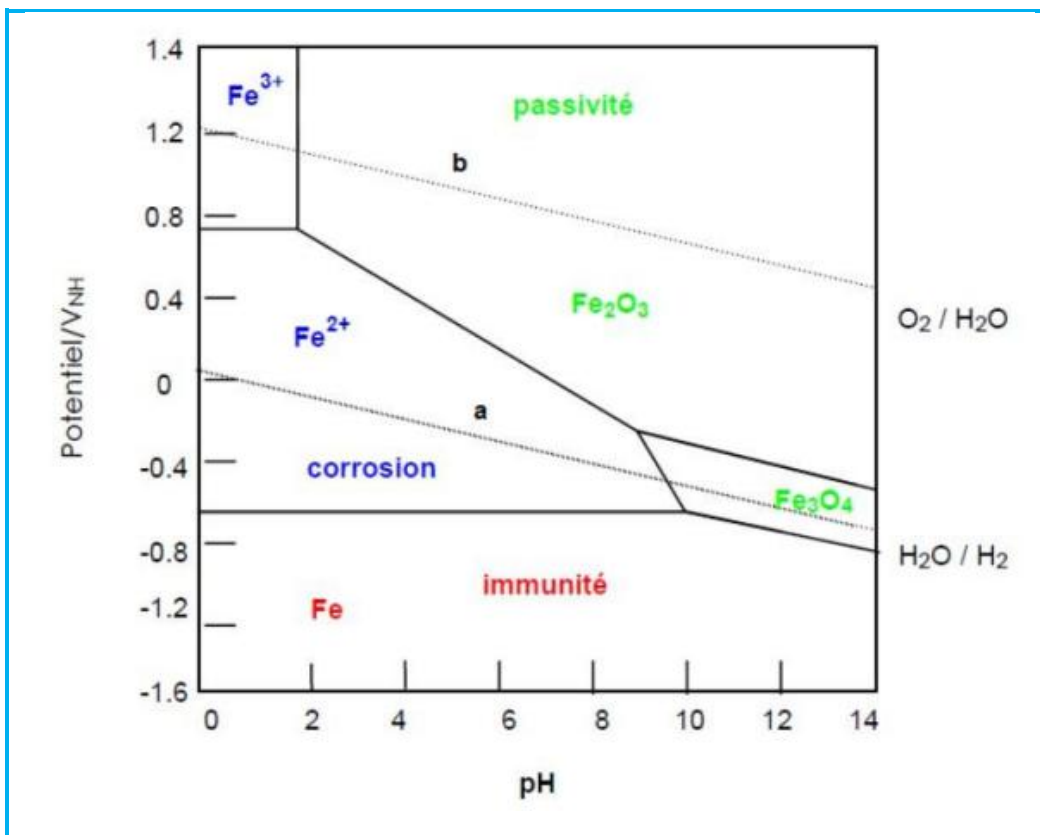


Figure I.3 : Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L) [84].

Ce diagramme d'équilibre du système fer/ H_2O montre la formation d'oxydes stables à la surface du fer dans des solutions à pH fortement basique et permet de prédire les réactions de corrosion lorsque le pH est abaissé. Cependant, il faut bien noter qu'en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir des considérations cinétiques.

I.6.2. Généralités sur la corrosion

I.6.2.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin corrode, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis des années, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [85].

Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit, composé d'oxydes plus ou moins hydratés, ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquemment rencontrée en construction métallique. D'autres formes de corrosion peuvent se manifester dans des conditions particulières. La corrosion est un phénomène électrochimique ; cela signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode reste intacte. L'électrolyte est constitué d'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée [78].

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. C'est un fléau qui touche les matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels : industries pétrolières, chimiques, électriques, nucléaires, installations portuaires, génie civil, santé, environnement et agroalimentaire. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

I.6.2.2. Processus de la corrosion

I.6.2.2.1. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence d'une hétérogénéité détermine la formation d'une pile; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées.

La corrosion électrochimique comprend deux demi-réactions ; une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode [86].

I.6.2.2.2. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [87, 88].

I.6.2.2.3. Corrosion biochimique

La biocorrosion, appelée aussi corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce qu'on appelle alors un biofilm [86].

Certaines bactéries comme Desulfuricans peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène. La corrosion biochimique des alliages du Nickel se manifeste surtout dans l'eau de mer [78].

I.6.2.3. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.4 : Facteurs de la corrosion [89].

Facteurs définissant le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène. -pH du milieu. -addition d'inhibiteurs. -température. -pression.	-composition de l'alliage. -procédé d'élaboration. -impuretés. -traitements thermiques. -traitements mécaniques. -addition protectrice.	-état de surface. -forme des pièces. -solllicitations mécaniques. -emploi d'inhibiteurs. -procédés d'assemblage.	-vieillessement. -tension mécanique. -température. -modification des revêtements protecteurs.

I.6.2.4. Moyens de protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [90].

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement. La tendance actuelle est la combinaison de deux ou plus de ces moyens de protection [91].

I.6.2.4.1. Protections par des inhibiteurs de corrosion

I.6.2.4.1.1. Définition d'un inhibiteur

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

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [92].

L'action des inhibiteurs de corrosion peut être décrite de plusieurs façons. Le principe actif de la molécule inhibitrice peut former un film protecteur ou une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'acier, stoppant ainsi l'effet des ions agressifs du milieu ; tamponner le pH dans les sites de corrosion ; ou encore réduire l'effet de l'oxygène dissous dans la solution aqueuse.

I.6.2.4.2. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure suivante [92].

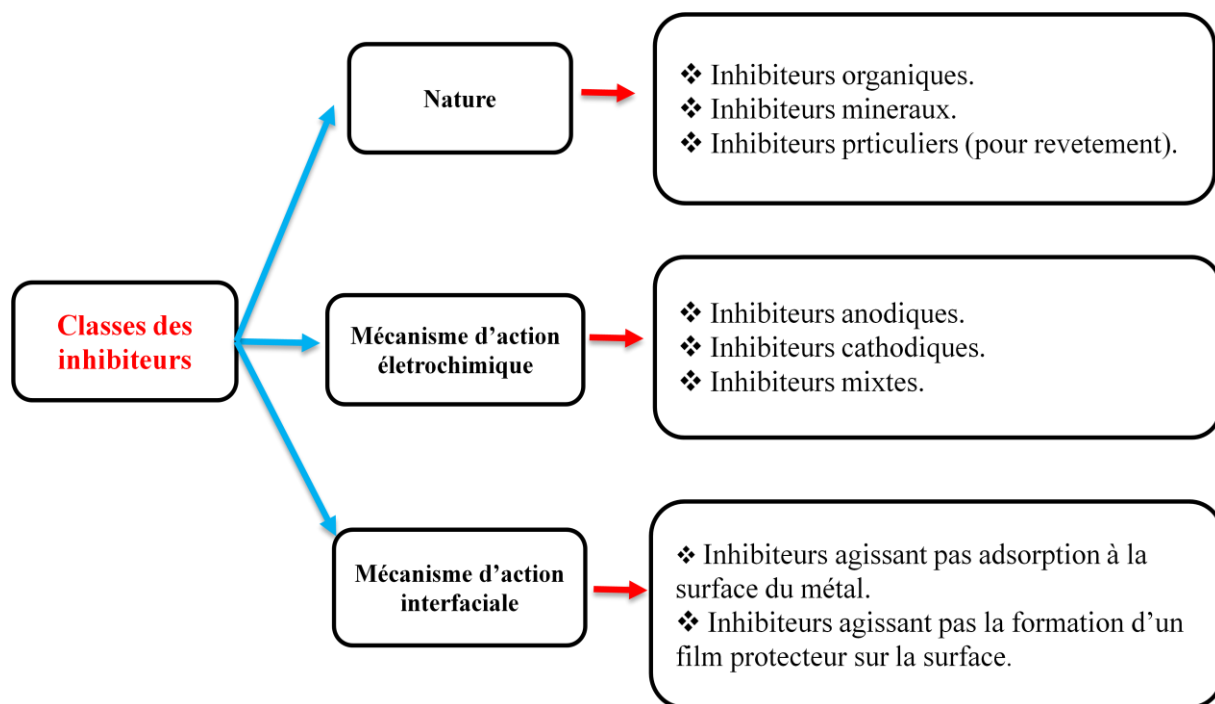


Figure I.4 : Classification des inhibiteurs de corrosion.

I.6.2.4.2.1. Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

a. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines (-NH₂), des hydroxyles (-OH), des thiols (-SH) ou des carboxyles (-COOH) [93]. Cruz et al. [94] ont montré que l'efficacité d'un inhibiteur organique est

liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, température d'ébullition.....). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient: la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

b. Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{x-} , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...etc.

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [95]. Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

Du fait de leur toxicité, de la limitation de leurs mécanismes d'inhibition aux sites anodiques, ainsi que leur coût élevé, les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés [96, 97].

c. Inhibiteurs particuliers (pour revêtements)

Parmi les méthodes les plus utilisées pour protéger les structures métalliques industrielles, on trouve les revêtements organiques chargés en inhibiteurs de corrosion. Les additifs pour peinture connus pour leur efficacité inhibitrice contre la corrosion sont les chromates, les molybdates, les tungstates, les vanadates, les phosphates, ou les polyphosphates, ainsi que les cations métalliques tels que les ions de zinc ou de l'aluminium [98, 99]. Cependant, ces composés présentent une toxicité importante (pour les chromates) et/ou un effet néfaste pour l'environnement (pour le zinc).

I.6.2.4.2.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

a. Inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils se précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts [88].

b. Inhibiteurs anodiques

Ce sont les inhibiteurs qui diminuent la cinétique des réactions anodiques de dissolution du métal. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur favorisant la formation d'un film passif protecteur sur l'anode [78].

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,...etc.

La **figure I.5** représente la formation d'une couche Barrière dans les deux réactions cathodiques et anodiques d'un processus électrochimique.

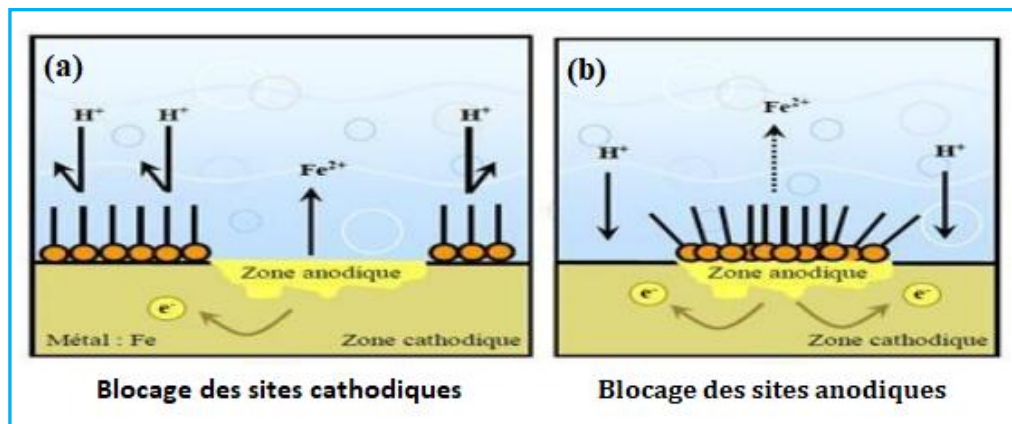


Figure I.5 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

c. Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [100].

Les trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique et mixte) selon le déplacement de potentiel sont montrés dans la **figure I.6**.

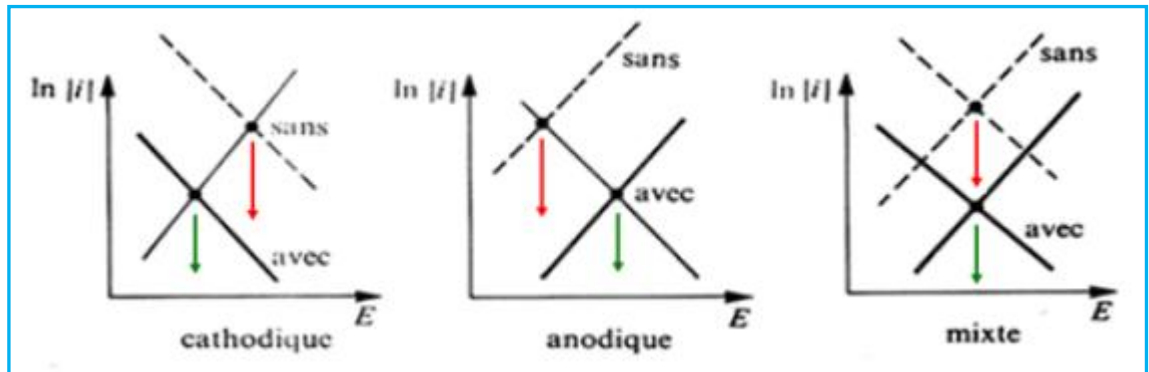


Figure I.6 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [101].

I.6.2.4.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [102].

a. Inhibiteurs agissant par adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [103].

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption [77].

- ❖ La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques.

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement mais ils se détachent également facilement de la surface.

❖ Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Elle consiste à mettre en commun les électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent, en grande majorité, des doublets libres des fonctions des molécules inhibitrices tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore..., ou d'une double ou triple liaison [104].

La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [105]. L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption. Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte [106].

b. Inhibiteurs agissant par formation d'un film

Le deuxième type de mécanisme d'action s'appuie sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur [107, 108].

Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [109, 110].

I.6.2.4.3. Alternatives des inhibiteurs de corrosion verts

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et sont étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent **N**, **S** et **O**, ont montré une

efficacité d'inhibition significative. Mais, malheureusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants.

La demande du marché en inhibiteurs verts ne cesse d'augmenter; c'est la raison pour laquelle les études et la recherche de nouveaux inhibiteurs est en plein essor. Ces nouveaux inhibiteurs verts sont synthétisés ou extraits d'herbes aromatiques, de feuilles ou de graines, ou plus encore sécrétés par des bactéries [111].

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée. Par exemple ; Saleh et al [112] ont rapporté que l'extrait d'Opuntia, les feuilles d'Aloe Vera, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C. L'activité d'inhibition de la corrosion due aux extraits de beaucoup de plantes résulte de la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion [91].

I .7.Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, des travaux de recherches très riches et variés sur la synthèse des ligands base de Schiff et leurs complexes des métaux de transition ont été mis en évidence. Ces complexes présentent un grand intérêt de réactivité en chimie de coordination et divers domaines d'applications. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes présentent une bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de métaux dans les milieux corrosifs, les études sur l'élaboration de ce type de composés et leur application en biologie et en corrosion ne cessent de s'accroître. De ce fait, l'objectif de notre travail est de mettre en évidence :

- La synthèse d'une base de Schiff et ses complexes de métaux de transition (Zn(II), Co(II) et Mn(II).
- L'application de ce ligand et ses complexes comme des antioxydants.
- L'utilisation de ces composés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu acide.

Références bibliographiques

- [1] G Plesch, V Kettmann, J Sivý, O Švajlenová, C Friebe. Coordination geometries and cooperative ordering effects in copper(II) complexes with tridentate Schiff base dianions—VI Structure and EPR spectra of (imidazole) (N-salicylidene-beta-alaninato)copper(II). *Polyhedron*, 17(4), 539–545 (1998).
- [2] W Qin, S Long, M Panunzio, S Biondi. Schiff Bases; A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 18(10), 12264-12289 (2013).
- [3] P Pfeiffer, E Breith, E Lübbe, T Tsumaki. Tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503(1), 84–130 (1933).
- [4] I Anis, M Aslam, N Afza, L Iqbal, Z Noreen, A Hussain, M Safder. A review (part c) – a overview of biological activities of Schiff base transition metals complexes. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 5(2), 0975-7066 (2013).
- [5] S G Telfer, T Sato, THarada, R Kuroda, J Lefebvre, D B Leznoff. Mono- and Dinuclear Complexes of Chiral Tri- and Tetradentate Schiff-Base Ligands Derived from 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine. *Inorganic Chemistry*, 43(20), 6168–6176 (2004).
- [6] C Jinghui, W Kaiyi, M Xiaofeng, Z Xiangge, X Haifeng. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases. *The Journal of Physical Chemistry*, 117(32), 16552–16563 (2013).
- [7] H Schiff. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131, 118-119 (1864).
- [8] D N Dhar, C L Taploo. Schiff bases and their applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 41(8), 501-506 (1982).
- [9] C M Silva, D L Silva, L V Modolo, R B Alves, M A Resende, C V B Martins, Â Fátima. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1–8 (2011).
- [10] L Shulan, C Shenhao, L Shengbin, M Houyi, Y Rui, L Dexin. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosioninhibitors for copper. *Corrosion Science*, 41(7), 1273–1287 (1999).
- [11] K Vashi, H B Naik. Synthesis of Novel Schiff Base and Azetidinone Derivatives and their Antibacterial Activity. *E-Journal of Chemistry*: 1(5), 272–275 (2004).
- [12] P Przybylski, A Huczynski, K Pyta, B Brzezinski, F Bartl. Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols. *Current Organic Chemistry*, 13(2), 124–148, (2009).
- [13] G Bringmann, M Dreyer, J H Faber, P Dalsgaard, J Jaroszewski, H Ndangalasi, F Mbago, R Brun, S B Christensen. Ancistrotananzanine C and Related 5,1'- and 7,3'-Coupled Naphthylisoquinoline Alkaloids from *Ancistrocladus tanzaniensis*¹. *Journal of Natural Products*, 67(5), 743–748 (2004).
- [14] A O de Souza, F C S Galetti, C L Silva, B Bicalho, M M Parma, S F Fonseca. Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. *Química Nova*, 30(7) 1563-1566 (2007).
- [15] Z Guo, R Xing, S Liu, Z Zhong, X Ji, L Wang, P Li. Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. *Carbohydrate Research*, 342(10), 1329–1332 (2007).

- [16] M Fontani, M Costa. La dinastia degli Schiff e l'Italia. *Chimica e Industria*, 93, 106-110 (2011).
- [17] Q Wenling, L Sha, P Mauro, B Stefano. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 18(10), 12264–12289 (2013).
- [18] R L Shriner, C K F Hermann, T C Morrill, D Y Curtin, R C Fuson. *The Systematic Identification of Organic Compounds*. Wiley: 8TH EDITION, 1–731 (2004).
- [19] T T Tidwell. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6), 1016–1020 (2008).
- [20] F Luigi. Beauty in chemistry: making artistic molecules with Schiff bases. *The Journal of Organic Chemistry* (2020).
- [21] B Szczepaniak, P Brągiel. The influence of oxygen adsorption on the electronic structure of copper phthalocyanine. *Vacuum*, 46(5-6), 465–467 (1995).
- [22] A Z Wail, A, Abbas Ali Salih, K Mosab. Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: a review. *Applied Organometallic Chemistry* (2016).
- [23] A Z Wail. Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases. *Journal of Coordination Chemistry*, 66(13), 2264–2289 (2013).
- [24] J M Sayer, B Pinsky, A Schonbrunn, W Washtien. Mechanism of carbinolamine formation. *Journal of the American Chemical Society*: 96(26), 7998–8009 (1974).
- [25] S Rosenberg, S M Silver, J M Sayer, W P Jencks. Evidence for two concurrent mechanisms and a kinetically significant proton transfer process in acid-catalyzed O-methyloxime formation. *Journal of the American Chemical Society*, 96(26), 7986–7998 (1974).
- [26] S C Bell, G L Conklin, S J Childress. The Separation of Ketimine Isomers *Journal of the American Chemical Society*, 85(18), 2868–2869 (1963).
- [27] P J Sadler, Z Guo. Metal complexes in medicine: Design and mechanism of action. *Pure and Applied Chemistry*, 70(4), 863–871 (1998).
- [28] M Selvaganapathy, N Raman. Pharmacological Activity of a Few Transition Metal Complexes: A Short Review. *Journal of Chemical Biology & Therapeutics*, 1(2), 1–17 (2016).
- [29] H Shokry, M Yuasa, I Sekine, R M Issa, H Y El-baradie, G K Gomma. Corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1. *Corrosion Science*, 40(12), 2173–2186 (1998).
- [30] N Raman, A Kulandaisamy, C Thangaraja, K Jeyasubramanian. Redox and antimicrobial studies of transition metal(II) tetradentate Schiff base complexes. *Transition Metal Chemistry*, 28(1), 29–36 (2003).
- [31] M N Desai, M B Desai, C B Shah, S M Desai. Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 26(10), 0–837(1986).
- [32] M A Ali, A F Suliman, E M Mailoud, E A Mohamed. Modification on Synthesis of Mixed Ligand Chelates by Using Di- and Trivalent Transition Metal Ions with Schiff Base as Primary Ligand. *Green and Sustainable Chemistry*, 4(3), 103–110 (2014).

- [33] N C Kasuga, K Onodera, S Nakano, K Hayashi, K Nomiya. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone) and semicarbazone ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(7), 1176–1186 (2006).
- [34] A Sreekanth, U L Kala, C R Nayar, M R P Kurup. Cobalt (III) complexes of 2-hydroxyacetophenone N(4)-phenyl semicarbazone containing heterocyclic coligands: syntheses, structure and spectral studies. *Polyhedron*, 23(1), 41–47 (2004).
- [35] M Kamal, T Jawaid. A Systematic Review of Semicarbazones as an Anticonvulsant Agen . *American Journal of PharmTech Research*, 3(5). ISSN: 2249-3387 (2013).
- [36] M S More, P G Joshi, Y K Mishra, P K Khanna. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*, 14, 100195- (2019).
- [37] M BOUKELKOUL Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition. Thèse de doctorat en Sciences, Université de Ferhat Abbas Sétif1. Algérie (2013).
- [38] A BAGCHI, P MUKHERJEE, A RAHA. A REVIEW ON TRANSITION METAL COMPLEX- MORDERN WEAPON IN MEDICINE. *INTERNATIONAL JOURNAL OF RECENT ADVANCES IN PHARMACEUTICAL RESEARCH*, 5(3): 171-180 (2015).
- [39] A Golcu, M Tumer, H Demirelli, R A Wheatley. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta*, 358(6), 1785–1797 (2005).
- [40] M Nakai, F Sekiguchi, M Obata, C Ohtsuki, Y Adachi, H Sakurai, C Orvig, DRehder, S Yano. Synthesis and insulin-mimetic activities of metal complexes with 3-hydroxypyridine-2-carboxylic acid. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99(6), 1275–1282 (2005).
- [41] A T Chaviara, P C Christidis, A Papageorgiou, E Chrysogelou, D J Hadjipavlou-Litina, C A Bolos. In vivo anticancer, anti-inflammatory, and toxicity studies of mixed-ligand Cu(II) complexes of dien and its Schiff dibases with heterocyclic aldehydes and 2-amino-2-thiazoline. Crystal structure of [Cu(dien)(Br)(2a-2tzn)](Br)(H₂O). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99(11), 2102–2109 (2005).
- [42] B Kastenholz. Short Communication; Comparison of the Electrochemical Behavior of the High Molecular Mass Cadmium Proteins in *Arabidopsis thaliana* and in Vegetable Plants on Using Preparative Native Continuous Polyacrylamide Gel Electrophoresis (PNC-PAGE). *Electroanalysis*, 18(1), 103–106 (2006).
- [43] B Kastenholz. New Hope for the Diagnosis and Therapy of Alzheimers Disease. *Protein & Peptide Letters*, 14(4), 389–393 (2007).
- [44] M N Uddin, S S Ahmed, S M R Alam. REVIEW: Biomedical applications of Schiff base metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 73(23), 3109–3149 (2020).
- [45] A P Mishra, K R Jain. Conventional and microwave synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of some transition metal complexes containing 2-amino-5-methylthiazole moiety. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(6), 814–824 (2014).

- [46] F S Ouattara-Soro, F N Gou, K L Siransy-Bogui, B Dembélé. Study of distribution of allelic and phenotypic frequencies of ABO and Rhesus Rh in Côte d'Ivoire. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(12):596-603 (2014).
- [47] S Kumar, D N Dhar, P N Saxena. Applications of metal complexes of Schiff base-A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181-187 (2009).
- [48] H Xu, L Fan. Synthesis and antifungal activities of novel 5,6-dihydro-indolo[1,2-a]quinoxaline derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(5), 1919–1925 (2011).
- [49] G Gasser, N Metzler-Nolte. The potential of organometallic complexes in medicinal chemistry. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(1-2), 84–91 (2012).
- [50] C Spinu, A Kriza. Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes of Bidentate Schiff Bases. *Acta Chimica Slovenica*, 47, 179–185 (2000).
- [51] H Xu, L Fan. Synthesis and antifungal activities of novel 5,6-dihydro-indolo[1,2-a]quinoxaline derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(5), 1919–1925 (2011).
- [52] J Arumugam, T Vijayan, S Nallathambi, M Paramasivam, K S Kwon, K Young-Inn, G Vengatesan. Synthesis of mononuclear copper (II) complexes of acyclic Schiff's base ligands: Spectral, structural, electrochemical, antibacterial, DNA binding and cleavage activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 365–374 (2014).
- [53] F Tisato, F Refosco, G Bandoli. Structural survey of technetium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 135, 325–397(1994).
- [54] S Muthusamy, R Natarajan. Pharmacological Activity of a Few Transition Metal Complexes: A Short Review. *Journal of Chemical Biology & Therapeutics*, 1(2), (2016).
- [55] H Keypour, P Arzhangi, N Rahpeyma, M Rezaeivala, Y Elerman, O Büyükgüngör, L Valencia, H Reza Khavasi. Synthesis and characterization of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with new macrocyclic Schiff base ligands containing piperazine moiety. *Journal of Molecular Structure*, 977(1-3), 6–11(2010).
- [56] T Jeewoth, M G. Bhowon, H L Kam Wah. Synthesis, characterization and antibacterial properties of Schiff bases and Schiff base metal complexes derived from 2,3-diamino- pyridine. *Transition Metal Chemistry*, 24(4), 445–448 (1999).
- [57] P K Dubey, C V Ratnam. Formation of heterocyclic rings containing nitrogen: Part XXVI—Condensation of pyridine 2, 3-diamine with aromatic aldehydes. *Indian Academy of Sciences*, 85(4), 204–209 (1977).
- [58] Z Cimerman, N Galešić, B Bosner. Structure and spectroscopic characteristics of Schiff bases of salicylaldehyde with 2,3-diaminopyridine. *Journal of Molecular Structure*, 274, 131–144 (1992).
- [59] M M Ibrahim, R S A Hameed, A A H Abu-Nawwas. “Schiff bases and their metal complexes as corrosion inhibitors for steel alloys in acidic media,” *Organic Chemistry: An Indian Journal*, 9(12), 493-499 (2013).
- [60] M H Mahross, K Efil, T A S El-Nasr, O A Abbas. Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of N'-Phenylbenzohydrazide Derivative Metal Complexes:

- Experimental and Quantum Chemical Studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233, 949–972 (2019).
- [61] F Ahmadinejad, S Geir Møller, M Hashemzadeh-Chaleshtori, G Bidkhorji, M S Jami. Molecular mechanisms behind free radical scavengers function against oxidative stress. *Antioxidants*, 6(3), 51 (2017).
- [62] N Turan, K Buldurun. Synthesis, characterization and antioxidant activity of Schiff base and its metal complexes with Fe(II), Mn(II), Zn(II), and Ru(II) ions: catalytic activity of ruthenium(II) complex. *European journal of chemistry*, 9 (1), 22-29 (2018).
- [63] D Dbonnefont-Rousselot. Stress oxydant et vieillissement. *Spectra biology*, (157), (2007).
- [64] R Belaïch, S Boujraf. Facteurs inflammatoires et stress oxydant chez les hémodialysés : effets et stratégies thérapeutiques. *Médecine des maladies métaboliques*, 10, 38-42 (2016).
- [65] B Halliwell. Reactive oxygen species and the central nervous system. *Journal of Neurochemistry*, 59(5), 1609-1623 (1992).
- [66] B Halliwell, M A Murcia, S Chirico, O I Aruoma. Free radicals and antioxidants in food and in vivo: What they do and how they work. *Critical Reviews in Food Science And Nutrition*, 35, 7-20 (1995).
- [67] P G Pietta. Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63(7), 1035-1042 (2000).
- [68] W A Yehye, N A Rahman, A Ariffin, S B Abd Hamid. Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT). *European journal of medicinal chemistry*, 101, 295-312 (2015).
- [69] N Ito, S Fukushima, A Hagiwara, M Shibata, T Ogiso. Carcinogenicity of butylated hydroxyanisole in F344 rats. *Journal of the National Cancer Institute*, 70, 343-352 (1983).
- [70] A Chen, M Pearson, J I Gray. Effects of synthetic antioxidants (BHA, BHT and PG) on the mutagenicity of IQ-like compounds. *Food Chemistry*, 43, 177-183 (1992).
- [71] J Haleng, J Pincemail, J O Defraigne, C Charlier, J P Chapelle. Oxidative stress, *Revue médicale de Liège*, 62(10), 628-638 (2007).
- [72] M Laguerre, L J López-Giraldo, J P M Lecomte, P Villeneuve. Outils d'évaluation in vitro de la capacité antioxydante. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, 14(5), 278-292 (2007).
- [73] H N Siti, Y Kamisah, J Kamsiah. The role of oxidative stress, antioxidants and vascular inflammation in cardiovascular disease. *Vascular pharmacology*, 71, 40–56 (2015).
- [74] D LANDOLT. *Traité des Matériaux, 12 Corrosion et Chimie de surfaces des Métaux (TM VOLUME 12)*, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [75] T T X Hang, T A Truc, N T Duong, N Pébère, M G Olivier. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, 74(2), 343–348 (2012).

- [76] P B Raja, M G Sethuraman. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letters*, 62(1), 113–116 (2008).
- [77] H MARMI. Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Thèse de doctorat en Sciences, Université Mohamed Khider – Biskra. Algérie (2017).
- [78] K DOB. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2018).
- [79] D LANDOLT. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12 (1997).
- [80] X Zhang, K Xiao, C Dong, J Wu, X Li, Y Huang. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and 2SO_4^{2-} . *Engineering Failure Analysis*. 18(8), 1981–1989 (2011).
- [81] M BENARIOUA. Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes. Thèse de doctorat en Sciences, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd. Algérie (2019).
- [82] M Pagitsas, M Pavlidou, D Sazou. Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model. *Electrochimica Acta*, 53, 4784-4795 (2008).
- [83] J BARRALIS, G MAEDER. Précis de métallurgie : élaboration, structures, propriétés et normalisation. AFNOR : Nathan, Paris. France (1990).
- [84] M Pourbaix . Atlas of Electrochemical Equilibre in Aqueous Solutions. Pergamon Press, Cebelcor, Brussels (1966).
- [85] G Mazzone, G Puglisi, F Bonina, A Corsaro. A new synthesis of symmetrical 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 20, 1399–1401 (1883).
- [86] D ZOUIED. Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2018).
- [87] B Bensaada. Cours de corrosion, Office des publications universitaires. Université Mohamed Khider – Biskra. Algérie (2015).
- [88] S KHERRAF. Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2017).
- [89] J Benard, A Michel. Métallurgie Générale, Ed. Masson, Paris (1991).
- [90] S AUDISIO, H MAZILLE, C SINICKI Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon (1984).
- [91] G Béranger, H Mazille. Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes. Hermès Science Publications (2002).
- [92] E H Norman. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1), 79-80 (1965).

- [93] C K Nmai. Multi-functional organic corrosion inhibitor. *Cement & Concrete Composites*, 26(3), 199–207 (2004).
- [94] J Cruz, R Martínez, J Genesca, E García-Ochoa. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(1), 111–121 (2004).
- [95] P R. Roberge *Handbook of corrosion engineering*. New York (2012).
- [96] L Feng, H Yang, F Wang. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. *Electrochimica Acta*, 58(none), 427–436 (2011).
- [96] L Feng, H Yang, F Wang. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. *Electrochimica Acta*, 58, 427-436 (2011).
- [97] M M Mennucci, E P Banczek, P R P Rodrigues, I Costa. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. *Cement & Concrete Composites*, 31 (6), 418-424 (2009).
- [98] P Lima-Neto, A P Araújo, W S Araújo, A N. Correia. Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments. *Progress in Organic Coatings*, 62(3), 344–350 (2008).
- [99] C Deyá, G Blustein, B d Amo, R Romagnoli. Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions. *Progress in Organic Coatings*, 69(1), 1–6 (2010).
- [100] K A Desa, M S Ashworth. 6th European Symposium on corrosion inhibitors, 2, Ferrare, Italy (1985).
- [101] H Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presse polytechnique et Universitaires Ramandes (2001).
- [102] A D McNaught, A Wilkinson. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2nd Edition, Blackwell Science Publications, Oxford (1997).
- [103] O M Vololonirina. Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Toulouse, France (2011).
- [104] I BOUALI. Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. Thèse de doctotat, l'université de Lorraine (2018).
- [105] P. Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon. France (2005).
- [106] S Papavinasam. Corrosion inhibitors, in Uhlig's *Corrosion Handbook*, 2nd edition, 1089- 1105, Ontario Canada (2000).
- [107] P Lorbeer, WJ Lorenz. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. *Electrochim. Acta*, 25(4), 375–381 (1980).

-
- [108] F Mansfeld, M W Kendig, W J Lorenz Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media. *Journal of the Electrochemical Society*, 132(2), 290 (1985).
- [109] F H Kármán, I Felhösi, E Kálman, I Cserny, L Kövér. The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochim. Acta*, 43(1-2), 69–75 (1998).
- [110] P Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, Lyon, France (2005).
- [111] S CHAKRI. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [112] R M Saleh, A A Ismail, A A El Hosary. Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. *British Corrosion Journal*, 17(3), 131–135 (1982).

CHAPITRE II :

Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques d'analyses structurales utilisées pour l'identification de notre ligand et ses complexes métalliques synthétisés, notamment la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre et la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) ainsi que, nous avons utilisé une étude théorique à l'aide des simulations de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour confirmer les structures proposées des complexes. Les méthodes expérimentales utilisées dans l'application de ces composés ont été démontrées sur l'électrochimie par voltammétrie cyclique, sur l'activité antioxydante par la méthode radicalaire DPPH et comme des inhibiteurs de corrosion.

Cette partie présente aussi les méthodes appliquées pour quantifier les effets de la corrosion de ces composés sur l'acier au carbone XC38, telles que la gravimétrie, l'exploitation des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'adsorption de ces inhibiteurs a été confirmée par spectroscopie UV-visible à différentes températures. La microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectroscopie de diffraction des rayons X (XRD) ont été utilisées pour confirmer que l'inhibition était due à l'adsorption de ces composés sur la surface métallique.

II.2. Synthèse et méthodes d'identification structurales

II.2.1. Synthèse du ligand et ses complexes des métaux de transition

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'un ligand à base de Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC) ainsi qu'à ses complexes des métaux de transition comme ; le cobalt (II), le zinc (II) et le manganèse (II).

II.2.1.1. Synthèse du ligand

Pour la synthèse du ligand FSC, nous avons suivi la méthode décrite par Ibrahim et al [1]. Dans un ballon de 200 ml surmonté d'un réfrigérant est introduit un mélange d'une solution éthanolique qui contient de : 2-furaldéhyde (9,6 g) qu'on a ajouté goutte à goutte à une autre solution aqueuse (50 cm³) d'hydrochlorure de semicarbazone (11,15 g) et d'acétate de sodium (20 g). Le mélange a été porté à reflux pendant une heure de temps. Après repos et refroidissement, le produit (FSC) a été filtré puis recristallisé dans l'eau chaude. La réaction donne un produit pur de 85 % et un point de fusion de 461 K.

II.2.1.2. Synthèse des Complexes des métaux de transition

Le schéma 1 montre la méthode de synthèse des complexes métalliques du ligand FSC.

Dans un ballon de 100 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant à reflux nous avons introduit une solution de 2 équivalents du ligand ; FSC dissous dans l'éthanol et un équivalent des sels métalliques ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Les mélanges réactionnels ont été soumis à reflux pendant 48 heures. Le solide rose résultant (complexe Co(II)), blanc beige (complexe Zn(II)) et brun clair (complexe Mn(II)) ont été filtrés, ensuite rincés à l'eau froide et à l'éthanol, puis séchés à l'air libre.

Les spectres RMN- ^1H , IR et DRX ainsi que XPS, vérifient les structures proposées.

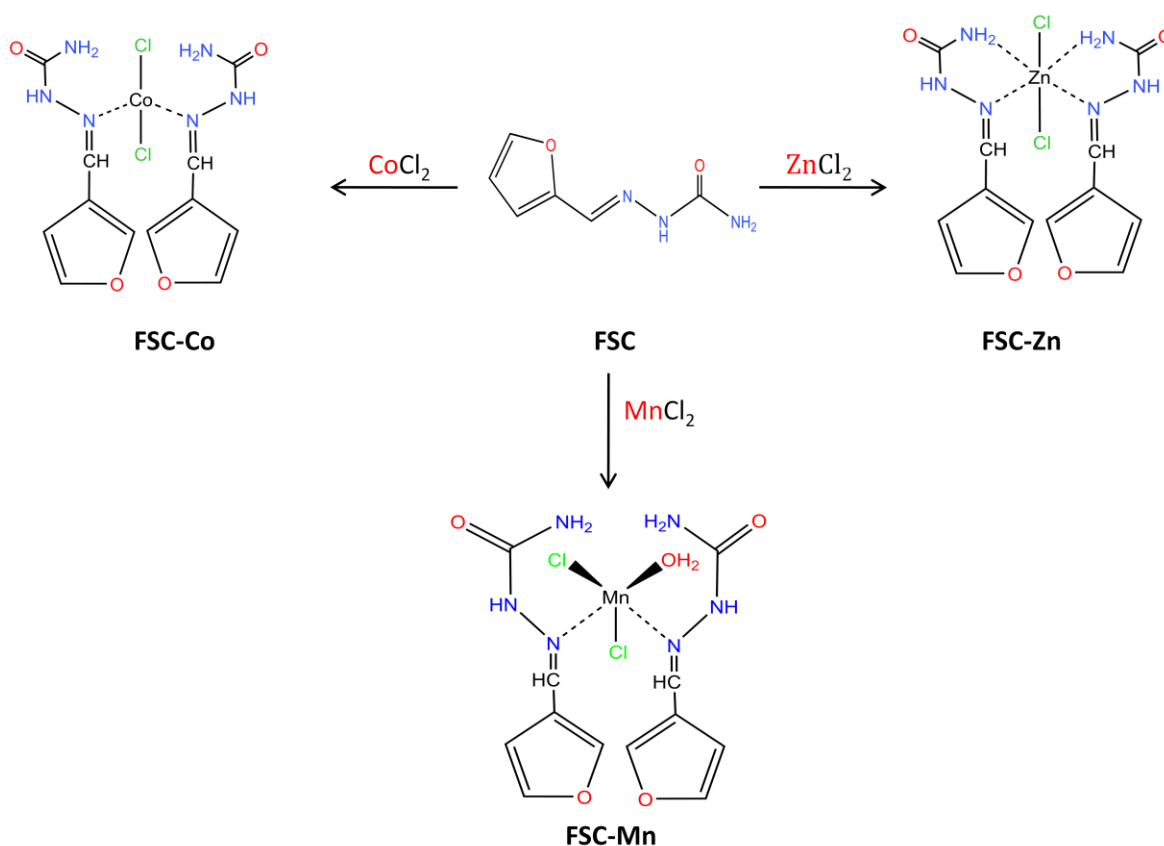


Schéma II.1 : Synthèse des complexes des métaux de transition avec la base de Schiff ;
2-furaldéhyde semicarbazone.

II.2.2. Méthodes d'identification structurales

II.2.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans de nombreux domaines. La RMN concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Le noyau de certains atomes possède un spin ($i = 1/2$) dit nucléaire qui peut prendre deux orientations différentes sous l'action d'un champ magnétique extérieur. La transition entre ces deux niveaux est provoquée par une radiofréquence. On observera autant de raies de résonance que de sites électroniques. Parmi les atomes ayant un spin nucléaire, on peut citer: ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P très utiles pour l'élucidation des structures organiques [2, 4].

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) permet de déterminer notamment le nombre d'atomes d'hydrogène et l'agencement de ces atomes les uns par rapport aux autres.

La spectroscopie R.M.N ne remplace pas les deux autres techniques UV-visible et infra rouge (UV-vis et IR) ; au contraire, elle apporte des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans la molécule organique. L'ensemble des méthodes spectroscopiques d'analyse IR, UV-vis et RMN ^1H aident à déterminer les structures de molécules même lorsqu'elles sont très compliquées en appliquant la RMN à deux dimensions ou à trois dimensions [5].

Le spectre RMN ^1H du ligand étudié a été enregistré sur un appareil de spectromètre Jeol GSX WB à 270MHz (^1H) dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés par parti par million ppm par rapport à la référence tétraméthylsilane (TMS).

II.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle des différents groupements fonctionnels d'une molécule. Ainsi, des modes de vibration qui impliquent des énergies propres à chacun d'entre eux. Les radiations infrarouges constituent alors l'essentiel du spectre infrarouge du composé

étudié. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} [6].

L'absorption de l'infrarouge s'observe dans des complexes métalliques liés par covalence ils sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes. Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées [7].

Les spectres d'absorption IR que nous présentons dans ce travail sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 600.

II.2.2.3. Diffraction des rayons X sur poudres

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Au laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins).

La spectroscopie de diffraction des rayons-X est utilisée pour identifier la structure cristalline du ligand et ses complexes et également pour déterminer la nature des composés formés sur l'acier au carbone XC38 après immersion sans et avec inhibiteurs (à la concentration optimale). Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées par un diffractomètre D5000 avec configuration Bragg Brentano (tension $V = 45 \text{ kV}$, courant $I = 30 \text{ A}$) utilisé pour l'étude XRD du rayonnement $\text{CuK}\alpha$.

II.2.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), ou X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1887 [8], puis expliqué par A. Einstein en 1905 [9]. La technologie actuelle de l'XPS fut développée dans les années 50 par K. Siegbahn [10], qui a été récompensé d'un prix Nobel de physique en 1981.

La spectroscopie photoélectronique induite par les rayons X renseigne sur les propriétés, la composition chimique et l'épaisseur des films minces formés à la surface de l'échantillon. Il s'agit d'une analyse qui peut être appliquée aux minéraux, aux métaux, aux polymères et aux biofilms [11, 12]. Il permet de déterminer les éléments chimiques présents à la surface (sauf les éléments H et He), l'état chimique dans lequel ces éléments sont présents, et des données quantitatives sur les espèces présentes à la surface de l'échantillon [13-16].

Dans cette étude ; le rayonnement $AlK\alpha$ (1486,6 eV) et une ligne de carbone C 1s de 284,4 eV sont utilisés simultanément pour ajuster les énergies de liaison et pour le changement d'énergie de charge dans le système Kratos Axis Ultra XPS. Ainsi, avec une énergie de passage dans la plage de 20 eV, un spectre haut résolution, résolu en énergie et d'excellente qualité s'obtient.

II.3. Techniques de caractérisation de surface

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau. Une observation plus fine à la microscopie électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [17].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [17]. La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser et en

réponse, elle réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dans cette étude ; l'examen de la micrographie de la surface de l'acier carbone XC38 après 24 heures d'immersion dans un milieu acide en l'absence et en la présence des inhibiteurs, a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de type FEI Quanta 250 avec une tension d'accélération de 20 kV a généré les images MEB.

II.3.2. Fluorescence des rayons X

La fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF), communément appelée fluorescence X ou XRF, est une méthode rapide et non destructive utilisée pour mesurer la composition élémentaire d'un matériau.

Lorsque les photons du tube à rayons X frappent l'objet analysé avec suffisamment d'énergie pour arracher les électrons des orbitales les plus profondes, les atomes deviennent instables. A fin de rétablir la stabilité, les électrons des orbitales externes viennent combler les espaces nouvellement vacants des orbitales internes. Lorsqu'un électron passe d'une orbitale externe à une orbitale interne, il émet une énergie photonique connue sous le nom de « fluorescence des rayons X ». Cette libération d'énergie est illustrée dans l'image ci-dessous.

Différents types de transition peuvent survenir pour un même atome, émettant des photons X d'énergies différentes. Par exemple, lors d'une transition d'un électron de la couche L vers la couche K , notée K_α , un photon sera émis avec une énergie caractéristique de cette transition [18] :

$$h \cdot \nu_{K\alpha} = E_L - E_k \quad (\text{II.1})$$

où ; h est la constante de Planck, ν est la fréquence.

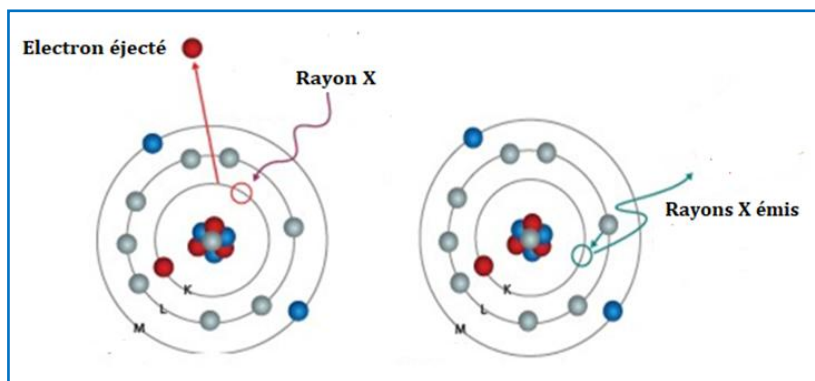


Figure II.1 : Schématisation du principe de la fluorescence X.

La quantité d'un élément présent dans un objet, se calcule en mesurant l'intensité du signal associé à l'énergie caractéristique de cet élément. La composition chimique change à la surface de l'acier au carbone XC38 a été étudié à l'aide de la méthode de fluorescence X (XRF). Un équipement ZSX Primus II Rigaku a été utilisé pour effectuer l'analyse XRF.

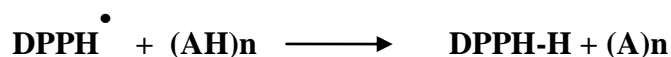
II.4. Méthodes d'application du ligand et ses complexes des métaux de transition

La découverte d'espèces chimiques radicalaires présentes normalement dans l'organisme a bouleversé la compréhension des mécanismes biologiques. Ces radicaux libres sont produits par divers mécanismes physiologiques car ils sont utiles pour l'organisme à dose raisonnable; mais la production peut devenir excessive et entraîner des phénomènes toxiques exogènes dans ce cas l'organisme va devoir se protéger de ces excès par différents systèmes antioxydants.

II.4.1. Activité antioxydante (méthode de piégeage des radicaux DPPH)

Cette méthode introduite par Blois (1958) est basée sur le principe de donner un atome d'hydrogène au DPPH (Sigma, C₁₈H₁₂N₅O₆ ; MM = 394.33) en présence d'un antioxydant. Dans cette méthode colorimétrique, les antioxydants (AH) se comportent comme des donateurs d'atomes d'hydrogène en réduisant le radical diphényl picryl-hydrazyl qui est un radical libre stable (DPPH[•]) soluble dans le méthanol ou l'éthanol, d'une couleur violette en forme réduite non radicalaire, diphényl picryl-hydrazine (DPPH-H), de couleur jaune (**Figure II.2**). En solution, il présente une absorbance maximale à 517 nm; lors d'une réaction avec un antioxydant, une réduction se traduit par une diminution de l'absorbance de la solution de DPPH[•].

En présence des piègeurs de radicaux libres, le DPPH (2,2' diphenyl 1 picrylhydrazyl) de couleur violette se réduit à la forme 2,2 Diphenyl 1 picryl hydrazine de couleur jaune en acceptant un atome d'hydrogène selon la réaction suivante [19]:



Où : $(\text{AH})_n$ représente un composé capable

de céder un hydrogène au radical DPPH pour le transformer en Diphenylpicryl hydrazine. Le test au DPPH est simple, très rapide et indépendant de la polarité des échantillons ce qui peut expliquer cette hiérarchie.

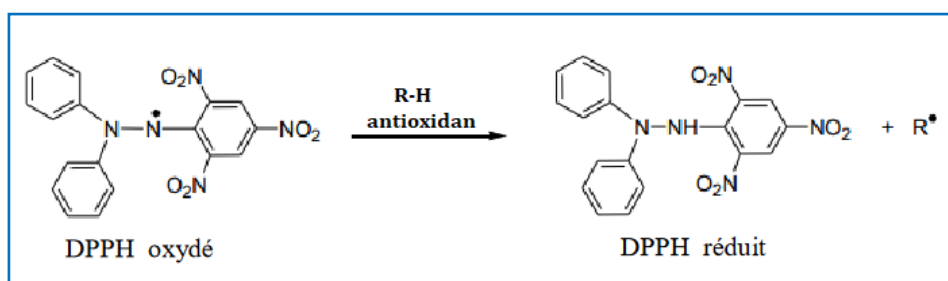


Figure II.2: Schéma de la réduction du DPPH[•]

Selon le protocole de Mansouri et ses collaborateurs [21], la solution de DPPH est préparée par la solubilisation de 4 mg de DPPH dans 100 mL de méthanol. Ensuite, différentes concentrations du ligand (FSC) et de ses complexes des métaux de transition (2 ml) ont été mélangées avec 2 ml de solution DMSO contenant des radicaux DPPH (0,2 mM). Après une agitation par un vortex, les tubes sont placés dans un endroit obscur à température ambiante pendant 30 minutes.

En fin, l'absorbance a été mesurée à 517 nm par un spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis. Les résultats exprimés en tant qu'activité anti-radicalaire où inhibition des radicaux libres, ces derniers sont calculés en pourcentage d'inhibition du radical DPPH (% *In*) par la formule [22]:

$$\% In = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

A_0 : Absorbance du témoin (radical DPPH) au temps 0;

A_t : Absorbance du mélange DPPH antioxydant au temps t (30 min).

La concentration des échantillons synthétisés provoquant 50% d'inhibition (**IC50**) du radical DPPH, est déterminée graphiquement par la régression linéaire à partir du graphe des pourcentages d'inhibition en fonction de concentrations des échantillons.

II.4.2. Application en électrochimie par la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une méthode électrochimique d'analyse dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement avec le temps par rapport à une électrode de référence. Le potentiel est donné par la relation suivante :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{II.3})$$

Où:

E_i : potentiel initial (volt), v : vitesse de balayage (V/s) et t : temps (s).

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée.

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) du système étudié à l'excitation (potentiel) responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant en fonction du temps et une vitesse de balayage de potentiel. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On enregistre l'intensité du courant en fonction de la tension [23].

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la **figure II.3**.

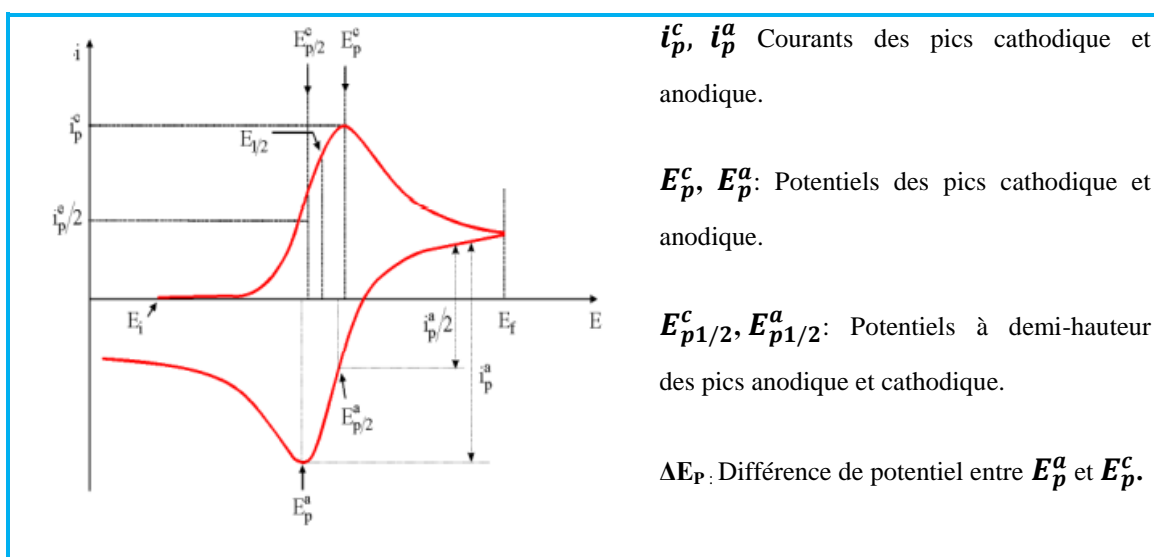


Figure II.3: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Nous rappellerons simplement les courbes donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas, qu'il est possible de rencontrer suivant les conditions opératoires que nous adopterons: système rapide (réversible), lent (irréversible) et quasi-rapide (quasi-réversible) [24, 25].

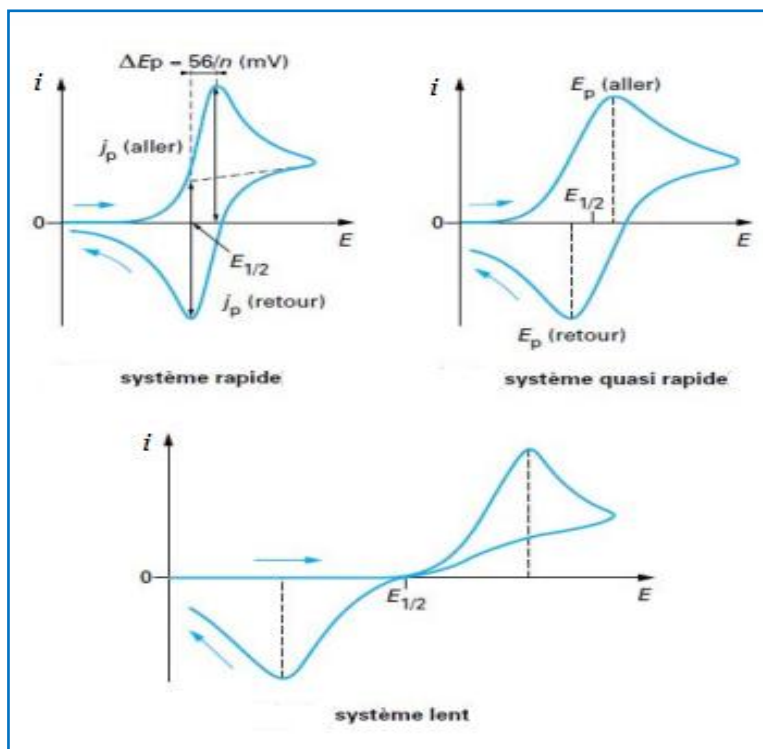


Figure II.4: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques.

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand FSC et ses complexes métalliques a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assurée par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électroactif. Cette cellule est munie d'un couvercle à trois électrodes, elle est composée de carbone vitreux comme électrode de travail, d'un fil de platine comme électrode auxiliaire et de calomel saturé comme électrode de référence.

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchée. Des voltamogrammes cycliques ont été réalisés en utilisant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M (NBu_4PF_6) comme électrolyte de support et 10^{-3} M, de produits chimiques dans le diméthylsulfoxyde comme composés d'essai (DMSO). L'enregistrement des courbes intensité-potential est assuré par un potentiostat type GAMRY 600+ assisté par micro-ordinateur.

II.4.3. Méthodes d'évaluations contre la corrosion

II.4.3.1. Méthodes électrochimiques

II.4.3.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [26]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [27], elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, C'est le cas, celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [28]. Le potentiel d'abandon donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [29, 30].

Les différentes allures de l'évolution du potentiel avec le temps sont représentées par la figure suivante :

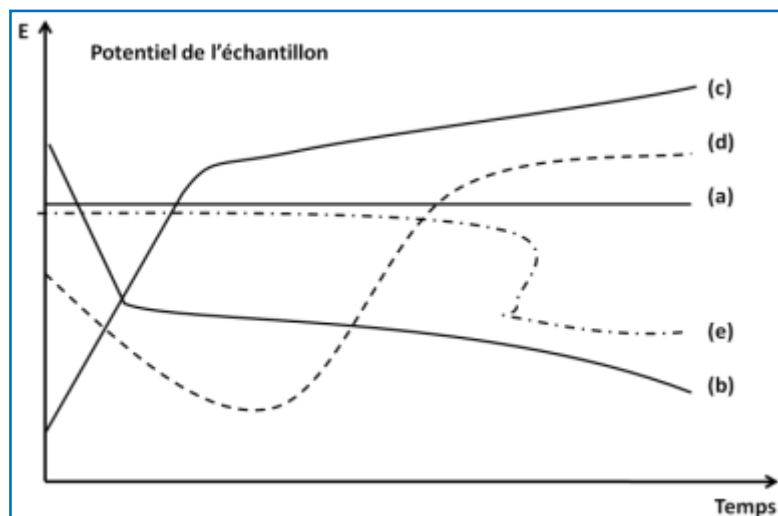


Figure II.5: Suivi du potentiel-schéma [31].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (**Figure II.5**) où:

- a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;

- c) le potentiel croit, le matériau se passive, il s'anoblit;
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [28].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [32]. La valeur du potentiel libre ou le potentiel de corrosion, ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.4.3.1.2. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

Les courbes de polarisation donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [33]. Les courbes intensité-potentiel peuvent être tracées de deux façons principales : dans la méthode potentiocinétique, on fait varier le potentiel appliqué au métal à étudier à l'aide d'un potentiostat et, pour chaque valeur du potentiel on enregistre l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre-électrode en platine $I = f(E)$. Dans la méthode intentiocinétique, on fait varier l'intensité du courant qui circule entre les deux électrodes et on enregistre la variation du potentiel pris par le métal $E = f(I)$.

Le tracé des courbes intensité-potentiel est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire [34, 35].

La courbe de polarisation représente la somme des courants cathodique et anodique à l'interface métal/solution. Le seul tracé des courbes de polarisation ne permet pas d'accéder aux courbes anodique et cathodique individuelles, mais donne accès au potentiel

de corrosion pour lequel le courant global est nul et les courants anodique et cathodique sont égaux (en valeur absolue) au courant de corrosion (**Figure II.6**).

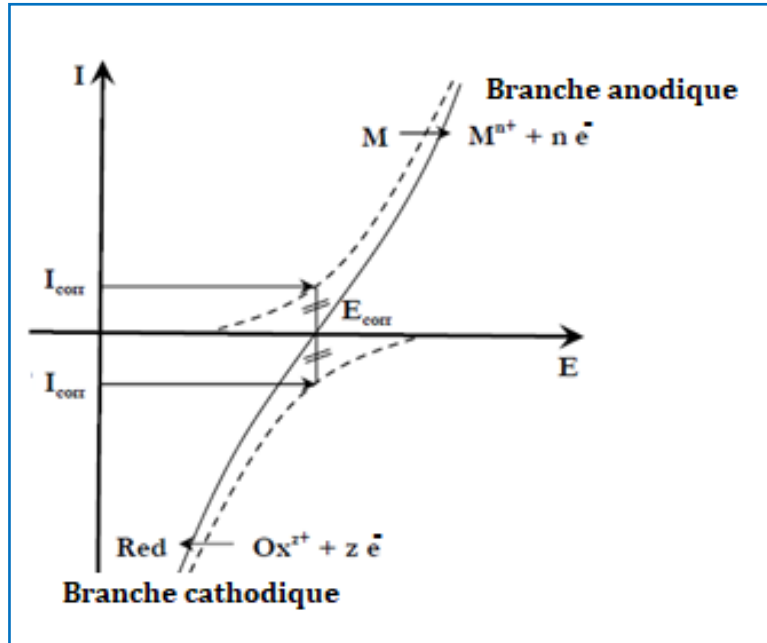


Figure II.6: Courbe de polarisation $I = f(E)$.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion (transfert de charge, transfert de matière ou mixte).

1. Cinétique d'activation pure (transfert de charge) :

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de **Butler-Volmer** [36] donne une relation entre la surtension η étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système E et sa valeur à l'équilibre $E_{\text{rédox}}$ et la densité du courant I :

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \right) - \left(\exp \left(- \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \right) \right) \quad (\text{II. 4})$$

Où n : nombre d'électrons mis en jeu ;

I : Intensité globale correspondante à la surtension (A.cm^{-2}) ;

I_0 : Courant d'échange correspondant à l'équilibre (A.cm^{-2}) ;

η : $E - E_{\text{eq}}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox en (V)) ;

α : Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$) ;

T : Température (K) ;

F : Constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).

Nous pouvons introduire dans l'équation (II.4) les coefficients de Tafel anodique β_a et cathodique β_c définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{-RT}{\alpha nF} \quad (\text{II. 5})$$

On obtient ainsi :

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) - \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \right) \quad (\text{II. 6})$$

Lorsque la surtension (η) appliquée est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable l'une devant l'autre.

L'équation (II.6) devient alors, pour le domaine anodique :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{II. 7})$$

Le logarithme donne :

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{\eta}{\beta_a} \quad (\text{II. 8})$$

En passant au logarithme à base dix, on obtient :

$$\log |I| = \log |I_0| + \frac{\eta}{2.303\beta_a} \quad (\text{II. 9})$$

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$\log |I| = \log |I_0| - \frac{\eta}{2.303\beta_c} \quad (\text{II. 10})$$

Les équations de Tafel (II.9) et (II.10) décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique β_a et cathodique β_c .

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion I_{corr} (figure II.7).

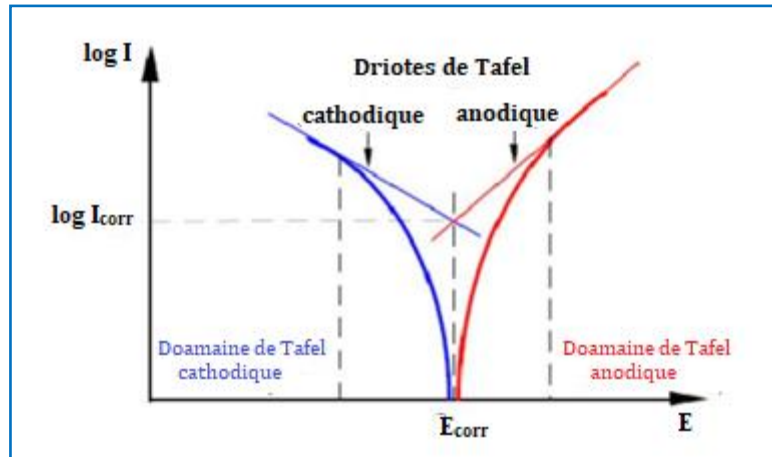


Figure II.7. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

✚ Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant I correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_P (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}).

Les calculs ont montré que, pour un potentiel appliqué supérieur de 100mV par rapport à E_{eq} , nous ne commettons qu'une erreur de 2% en considérant, soit le processus cathodique est favorisé, soit le processus anodique [37].

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) = k. \exp\left(\frac{E}{\beta_c}\right) \quad (\text{II. 11})$$

Si nous prenons le logarithme de cette expression ;

$$\ln I = \ln K + \frac{E}{\beta_c} \quad (\text{II. 12})$$

$$\text{Où } E = -\beta_c \cdot \ln K + \beta_c \cdot \ln I \quad (\text{II. 13})$$

Nous obtenons la relation bien connue de Tafel :

$$E = a + \beta_c \cdot \ln I \quad (\text{II. 14})$$

Où ; **a** est une constante et β_c coefficient de Tafel.

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité(I).

En appliquant la relation (II.14) au potentiel de corrosion, on obtient :

$$E_{corr} = a + \beta_c \cdot \ln I_{corr} \quad (\text{II. 15})$$

La différence $E - E_{corr} = \Delta E$ donne :

$$\Delta E = \beta_c \ln \left(\frac{I}{I_{corr}} \right) \quad (\text{II. 16})$$

Pour le sens cathodique

$$\frac{I_c}{I_{corr}} = \exp \left(-\frac{\Delta E}{\beta_c} \right) \quad (\text{II. 17})$$

Pour le sens anodique :

$$\frac{I_a}{I_{corr}} = \exp \left(\frac{\Delta E}{\beta_a} \right) \quad (\text{II. 18})$$

Posons $I = I_c - I_a$

$$I = I_{corr} \left(\exp \left(-\frac{\Delta E}{\beta_c} \right) - \exp \left(\frac{\Delta E}{\beta_a} \right) \right) \quad (\text{II. 19})$$

Pour des valeurs très faibles de E , un développement au premier ordre des termes exponentiels donne :

$$\Delta I = \frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_c \times \beta_a} \times \Delta E \times I_{corr} \quad (\text{II. 20})$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \quad (\text{II. 21})$$

L'expression (II.21) et la relation établie par Stern et Geary [38]. La figure II.13 illustre la méthode graphique de calcul du rapport ($\Delta E/\Delta I$).

Dans le cas particulier, si la réaction cathodique est sous contrôle diffusionnel pur, β_a tend vers l'infini et l'équation (II.21) devient :

$$R_p = \frac{\beta_c}{I_{corr}} \quad (\text{II. 22})$$

De même, pour la relation anodique :

$$R_p = \frac{\beta_a}{I_{corr}} \quad (\text{II. 23})$$

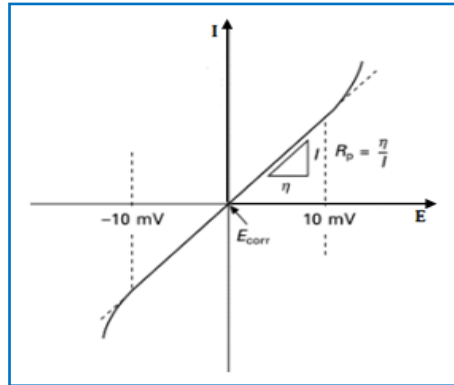


Figure II.8 : Détermination graphique de la résistance de polarisation.

2. Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) :

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (figure II.9). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode [39].

3. Contrôle mixte :

La figure II.10 représente un processus électrochimique de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion I_L . Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau de la partie ascendante de la courbe cathodique.

Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Dans ces conditions, nous devons effectuer une

correction de diffusion afin de faire apparaître la partie linéaire correspondante à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir I_{corr} . Cette correction se fait en appliquant la formule bien connue [40, 41].

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \tag{II. 24}$$

Avec :

I : Courant mesuré correspondant au processus mixte;

I^* : Courant corrigé de la diffusion;

I_L : Courant limite du palier de diffusion.

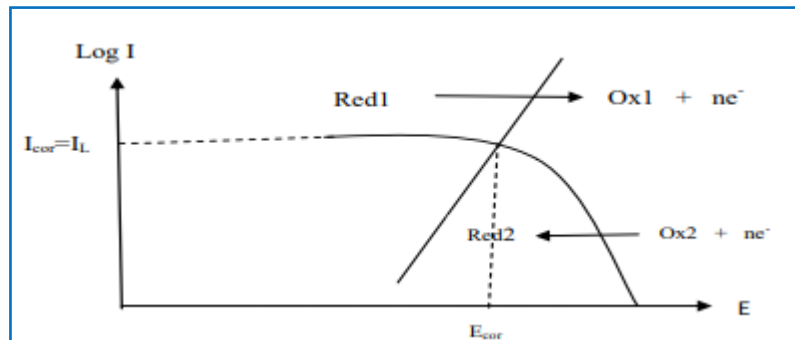


Figure II.9: Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{corr} = I_L$) [37].

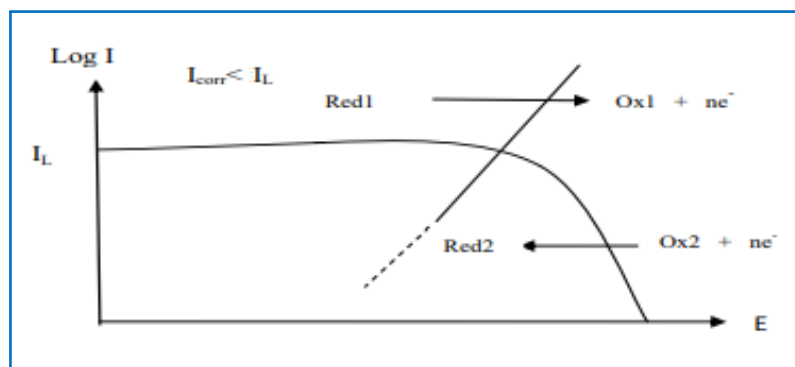


Figure II.10: Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{corr} < I_L$) [37].

❖ **Avantages et inconvénients**

Les courbes de polarisation présentent l'intérêt d'être rapides et nettement plus sensibles que les méthodes non électrochimiques, et elles assurent une évaluation

instantanée de la vitesse de corrosion. Toutefois, elles sont insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.4.3.1.2. Méthode non stationnaire: spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (impédancemétrie) est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet d'abord la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (transfert de charges, transport de matière, adsorption,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [33].

Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique.

La mesure d'impédance consiste à étudier la réponse de l'électrode à un signal alternatif avec différentes fréquences permettant de distinguer les différents processus qui se déroulent à l'interface selon leur temps de relaxation. Elle permet également d'adopter une approche dynamique pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes.

Avant de présenter le principe et les généralités sur l'impédance électrochimique, il est important de noter que l'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire [42].

L'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Malheureusement, en électrochimie, les systèmes ne sont jamais linéaires. On choisit donc une faible perturbation du signal autour d'un point de fonctionnement pour rester sur une partie linéaire de la courbe correspondant au système

électrochimique [37], et que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de mesure (Figure II.11).

Dans le cas d'un système linéaire, la mesure d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. De façon générale, le système réagit en émettant un signal $y(t)$ lorsqu'il est soumis à une perturbation $x(t)$. Le signal d'excitation $x(t)$ et la réponse du système $y(t)$ sont reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que [43]:

$$Y(w) = H(w) \times X(w) \quad (\text{II.25})$$

La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement sous la forme:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.26})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.27})$$

Et $\omega = 2\pi f$

Avec : ω représente la pulsation (rad.s^{-1}) et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ (Figure II.15).

Pour une fréquence donnée de perturbation f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.28})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

1. forme algébrique
$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.29})$$

2. forme exponentiel

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \tag{II.30}$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, Z_r et Z_i sont ses parties réelles et imaginaires. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = ||Z(\omega)||\cos(\varphi) \tag{II.31}$$

$$Z_i(\omega) = ||Z(\omega)||\sin(\varphi) \tag{II.32}$$

Le module et la phase sont donnés par :

$$\begin{cases} Z(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \\ \varphi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \end{cases} \tag{II.33}$$

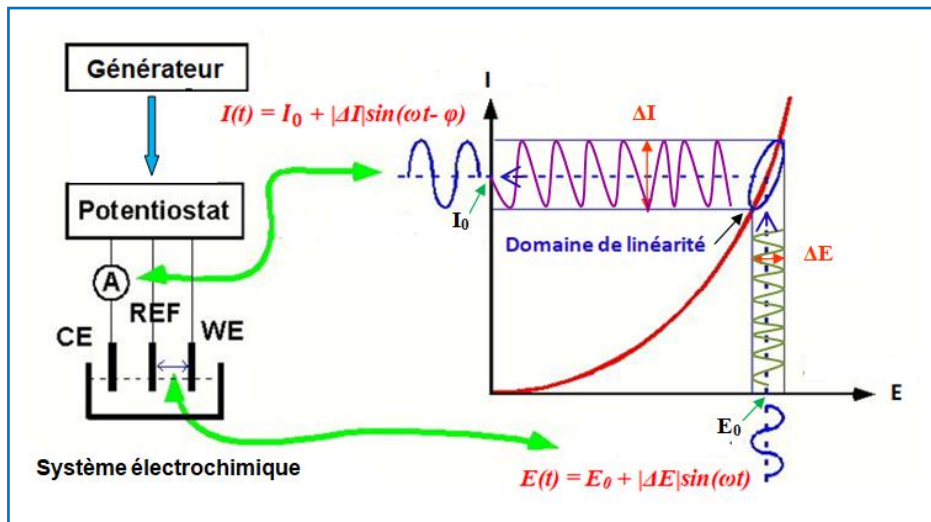


Figure II.11: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1. Représentation des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- L'impédance tracée dans la représentation de Nyquist (Figure II.12 (a)) dans le plan complexe ($-Z_i$ et Z_r) permet d'obtenir des informations sur le système étudié, telles que la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert charge (R_{tc}). Dans le domaine des hautes fréquences (Z_r faible), seuls les processus rapides sont mesurés. A l'inverse, dans le domaine des basses fréquences (Z_r élevée), tous les processus contribuent à la mesure de l'impédance.

- Le tracé dans le plan de Bode (**Figure II.12 (b)**) qui permet quant à lui d'observer la variation du logarithme de module de l'impédance ($\text{Log}|Z|$) et l'angle de phase (φ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence (**Logf**).

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations sur des résultats différents mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

Les résistances de transfert de charge (R_{tc}) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [44]. La résistance de l'électrolyte (R_s) est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation (II.38)

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{tc} 2\pi f_c} \quad (\text{II.34})$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$E_{EIS}(\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{II.35})$$

Où R_{tc}^0 et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

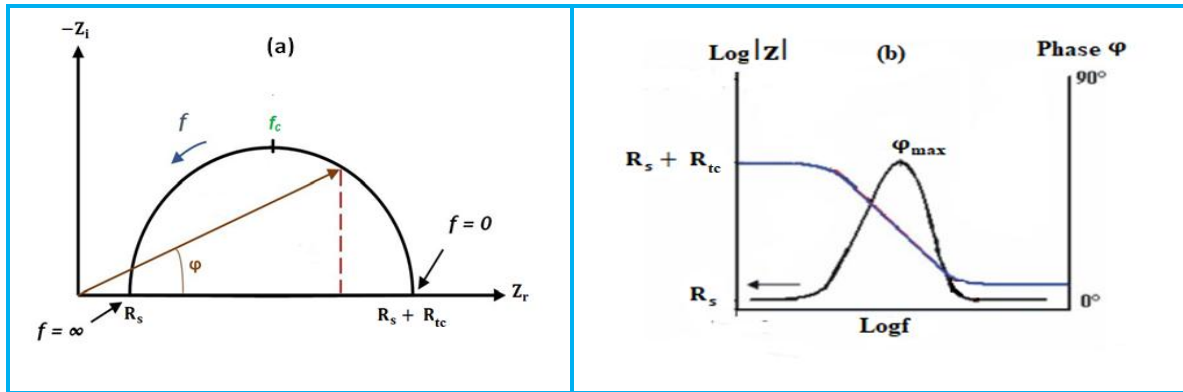


Figure III.12: Représentation graphique de l'impédance: Nyquist (a), Bode (b).

2. Utilisation des schémas 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 la construction d'un circuit électrique équivalent (**CEE**).

Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de **CEE** doit respecter deux conditions [45] :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du **CEE** doit être le plus fidèle 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_{dl} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [46, 47]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox

en l'absence de gradient de concentration des espèces électro-actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la **figure II.13**, appelé circuit de Randles généralisé.

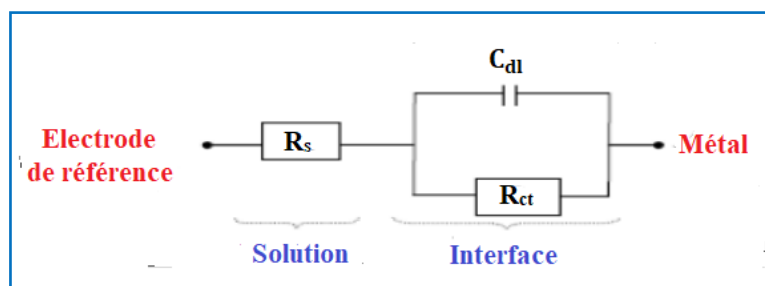


Figure II.13 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple

(Cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et/ou des réactions couplées [48].

a. Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{tc} 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 et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (**Figure II.14**). La résistance de transfert de charges R_{tc} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence.

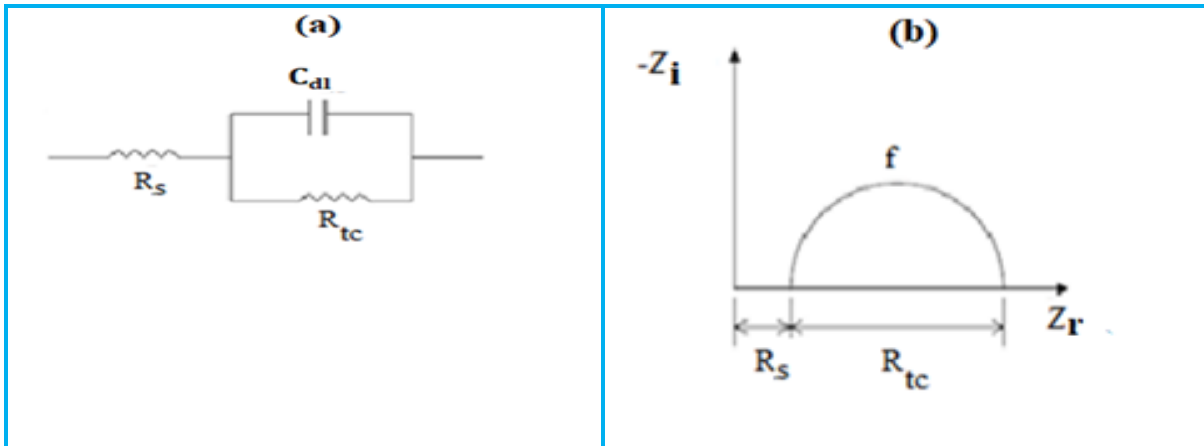


Figure III.14: a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et b) diagramme d'impédance correspondant.

b. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie:

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation du métal, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (**figure II.15**). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

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

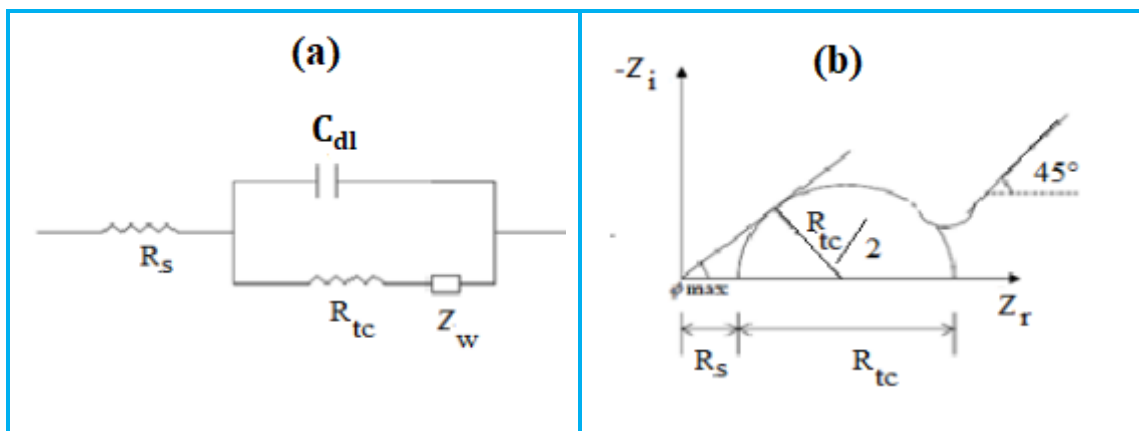


Figure II.15 :a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant.

c. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (**Figure II.16**). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [49].

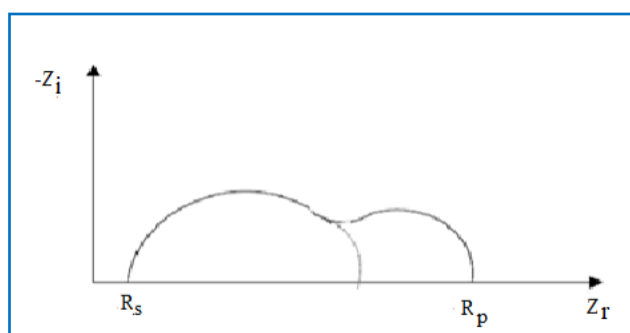


Figure II.16 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode.

❖ Avantages et inconvénients

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement. Elle nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux. L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [49].

II.4.3.2. Conditions expérimentales des mesures électrochimiques

II.4.3.2.1. Solutions agressives

- La première solution agressive utilisée est constituée de l'acide chlorhydrique HCl de 37% préparée dans l'eau bidistillée à une concentration 1M avec différentes concentrations du ligand FSC et ses complexes métalliques entre 25 and 500 ppm.

- La deuxième solution agressive utilisée est constituée de d'acide sulfurique H_2SO_4 de 37,5% préparée dans l'eau bidistillée à une concentration 0,5M avec différentes concentrations du ligand FSC entre 25 and 500 ppm.

II.4.3.2.2. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier au carbone XC38 dont la composition est donnée dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC38 en pourcentage massique.

Elément	C	Ti	Si	Cr	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Pourcentage massique	0.37	0.011	0.23	0.077	0.068	0.68	98.388	0.009	0.059	0.16

II.4.3.2.3. Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail d'acier au carbone XC38 sous forme cylindrique ($D=15$ mm et $H=10$ mm) laissant de 1.77 cm^2 de surface utile, est lié à un fil conducteur, enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

II.4.3.2.4. Polissage

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (grade 600, 800, 1000, 1200, 1500 et 2000) sous un jet d'eau suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée sous air pulsé.

II.4.3.2.5. Montage des essais électrochimiques

Le montage utilisé pour tracer les courbes de polarisation et de l'impédance électrochimique est illustré dans la **figure II.17**. Il comprend principalement une cellule électrochimique, un potentiostat-galvanostat et un système permettant de faire l'acquisition et le traitement des données.

▪ Cellule électrochimique à trois électrodes

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 200 ml. La cellule est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter ; une électrode de travail en acier au carbone XC38, une électrode de calomel saturée (ou Ag/AgCl) comme électrode de référence et une contre-électrode en platine.

▪ Appareillage des mesures électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec des systèmes électrochimiques comprenant un potentiostat-galvanostat de type GAMRY 600⁺ piloté par un logiciel «GAMRY» et un potentiostat-galvanostat de type SP 300 piloté par un logiciel «EC-Lab».

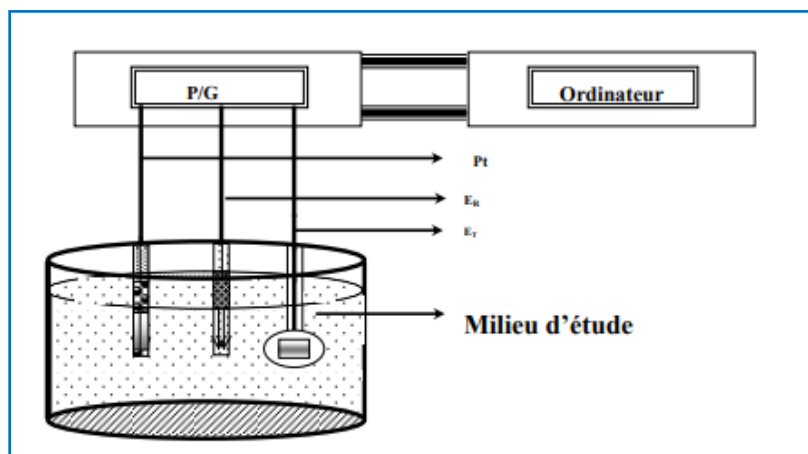


Figure II.17 : Schéma du dispositif de mesures électrochimiques.

II.4.3.2.6. Condition des mesures électrochimiques

Avant chaque mesure, l'électrode de travail (WE) est immergée dans la solution corrosive pendant une heure (HCl 1M). Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de circuit ouvert sur une gamme de fréquences de 50 kHz à 10 MHz et avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 1 mV s⁻¹ dans un intervalle de potentiel de -200 à +200 mV. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires.

Les données ont été interprétées après un traitement à l'aide du logiciel Ec-lab.

II.4.3.2. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm 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 (V_{corr}) est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times t} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad (\text{II.36})$$

Ou :

m_1 : la masse initiale avant immersion;

m_2 : la masse finale après immersion.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E_m (\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(i)}}{V_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.37})$$

V_{corr} et $V_{corr(i)}$ sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur. Elles peuvent être exprimées ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

Il est nécessaire de faire un polissage des échantillons avant chaque essai. Un bain d'eau thermostatique a été utilisé pour fixer la température d'échantillons cylindriques en acier au carbone XC38 immergés dans des solutions acide (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5M) à des concentrations définies des inhibiteurs. Les températures à trois niveaux distincts ont été étudiées (313, 323 et 333K). A titre de comparaison, une solution à blanc (c'est-à-dire une solution sans l'inhibiteur) a été utilisée. Les échantillons ont été retirés, lavés à l'eau distillée et séchés après un temps défini. Ensuite, Les échantillons d'acier ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de type UniBloc Shimadzu AUW220D avec une précision de 10^{-5} g avant et après immersion dans une solution corrosive. Les expériences ont été réalisées en triple, en prenant la perte de masse moyenne.

II.4.3.3. Isothermes d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : l'adsorption physique et la chimisorption.

Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "*d*" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes.

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes, qui donnent l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante. Les isothermes les plus utilisés et appliqués dans la partie expérimentale sont trois isothermes: isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin.

II.4.3.3.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donné par la relation [33]:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = b \cdot C \quad (II.38)$$

Où ;

θ : Taux de recouvrement de la surface du métal ;

b : Constante d'adsorption de Langmuir ;

C : Concentration en inhibiteur.

II.4.3.3.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Temkin est [37]:

$$\exp(-2a\theta) = K_T \cdot C \quad (II.39)$$

Où ;

K_T : Constante de Temkin;

a : Constante d'interaction entre particules adsorbées;

C est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.4.3.3.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend des paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [45]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(-2\alpha\theta) = K_F \cdot C \quad (II.40)$$

Où ;

K_F : Constante de Frumkin;

C : Concentration en inhibiteur ;

α : Paramètre des interactions latérales qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

- Si $\alpha > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.
- Si $\alpha < 0$, les interactions sont répulsives.
- Si $\alpha \approx 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [29].

II.4.3.4. Etude d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) confirme d'adsorption du ligand FSC et ses complexes métalliques sur la surface de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M. Le pourcentage d'adsorption des quatre inhibiteurs (R (%)) à la surface d'éprouvettes d'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique est donné par la relation suivante [22] :

$$R (\%) = \frac{C - C'}{C} \times 100 \quad (II.41)$$

C et C' sont les concentrations d'inhibiteur avant et après immersion du métal dans une solution HCl à 1M respectivement, exprimées en (ppm).

La spectrométrie UV-visible est utilisée sur les longueurs de la longueur d'onde maximale du ligand et de ses complexes métalliques par un spectrophotomètre Cary 60. De plus, l'UV-visible (UV-Vis) est utilisé pour confirmer l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique contenant diverses concentrations et à différentes températures.

II.4.3.5. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

L'effet inhibiteur des composés organiques dépend habituellement de l'adsorption de ces molécules sur la surface métallique, cette adsorption selon les structures moléculaires [50]. Parmi les méthodes de chimie quantique pour l'évaluation des inhibiteurs de corrosion, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a quelques mérites et semble adéquate pour l'obtention des données électroniques nécessaires à l'action inhibitrice [51].

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques du ligand FSC et ses complexes métalliques afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (E (%)).

Les indices 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 inhibitrices.

Le potentiel d'ionisation (**I**) et l'affinité électronique (**A**) sont définis comme suit:

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{II.42})$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (\text{II.43})$$

Ensuite, l'électronégativité et la dureté globale ont été évaluées, sur la base de l'approximation par différence finie, comme des combinaisons linéaires des **I** et **A** calculés [52].

$$\chi = -\mu = \frac{I+A}{2} \quad (\text{II.44})$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{II.45})$$

La douceur est l'inverse de la dureté:

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{II.46})$$

L'indice d'électrophilie (ω) des ions, des atomes et des molécules est calculé à partir des valeurs d'électronégativité et de dureté selon l'équation (II.52) :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{II.47})$$

Les valeurs obtenues de χ et η sont utilisées pour calculer la fraction de l'électron transféré, ΔN , de l'inhibiteur à la surface métallique comme suit [53]:

$$\Delta N = [\chi_{Fe} - \chi_{inh}]/[2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})] \quad (\text{II.48})$$

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés, une valeur théorique de l'électronégativité du fer a été utilisée une dureté globale de $\eta_{Fe} = 0 \text{ eV}$ et pour la surface Fe (110) est de $\chi_{Fe} = 4,82 \text{ eV}$.

II.4.3.6. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire

Le premier chimiste qui a mis en évidence le rôle des orbitales frontières **HOMO** et **LUMO** dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [54]. 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 [55, 56]:

- ❖ **HOMO** est l'aptitude d'un orbitale à donner un électron à l'orbitale vacante d de métal et de former une liaison de coordinances. HOMO indique la capacité de donner de l'électron (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie HOMO de la molécule inhibitrice est élevée, plus les électrons peuvent être donnés facilement aux orbitales d inoccupées du métal. 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 [53].
- ❖ **LUMO** est l'aptitude d'un orbital d'inhibiteur à recevoir un électron provenant de la surface métallique. LUMO indique donc, la capacité des molécules à accepter les électrons (électrophile), avec des valeurs E_{LUMO} plus faibles, on peut s'attendre à une plus grande capacité d'adsorption (la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande) et une meilleure inhibition de la corrosion [53].

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [57]. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [58, 59].

Dans cette étude, les simulations théoriques ont été réalisées à l'aide du progiciel Turbomole (TmoleX version 4.5.1). Les structures des complexes des métaux de transition synthétisés ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle GGA-BP86 et de la fondation TZVP. Pour atteindre la convergence, la différence d'énergie entre les deux solutions devait être inférieure à 10^6 Ha, et la différence de gradient devait être inférieure à 10^3 Ha/Bohr [60].

Afin, pour fournir une justification du comportement d'adsorption de nos complexes métalliques sur la surface du fer, des simulations Metropolis Monte Carlo (MCS) ont été utilisées pour modéliser l'impact inhibiteur à l'aide du module de localisation d'adsorption par le logiciel Materials Studio 2017TM.

Le procédé MCS permet de déterminer la configuration inhibiteur/acier correspondant à l'énergie totale la plus faible. Pour comprendre le fonctionnement du processus d'inhibition de la corrosion. Des conteneurs de différentes tailles, tels que la supercellule de la dalle d'acier (5x5), 1 molécule d'inhibiteur, 50 molécules d'eau et 10 molécules d'HCl ont été développés dans ce but précis. Les forces d'interaction ont été calculées en utilisant le champ de force de Dreiding tout au long de la simulation.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de synthèse de notre ligand 2-furaldéhyde semicarbazone et ses complexes métalliques de Mn(II), Co(II) et Zn(II). Ensuite, nous avons expliqué les principes des différentes méthodes physicochimiques et spectroscopiques utilisées dans caractérisation de ces composés. Puis, nous avons expliqué les principes des méthodes expérimentales utilisées dans l'application de nos composés en électrochimie par la voltammétrie cyclique et en biologie par l'activité antioxydante à l'aide du test de piégeage des radicaux libres DPPH. Ainsi que, nous avons présenté les méthodes appliquées pour quantifier l'effet de ces composés comme inhibiteurs de corrosion. Enfin, nous avons expliqué aussi le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Les techniques expérimentales et l'étude théorique (DFT) utilisées dans cette étude assurent une bonne reproductibilité des résultats.

Références bibliographiques

- [1] N Belhadj. Synthèse Et Caractérisation De Nouvelles Bases De Schiff et De Leurs Complexes Avec Les Métaux De Transition : Application Dans La Protection Contre La Corrosion Des Aciers Destinés à La Construction. Thèse de doctorat. Université Ferhat ABBAS Sétif-1 Algérie (2017).
- [2] B P Yurkanis. Chimie organique: fondements et applications, Éditeur (2012).
- [3] M Carcelli, S Ianelli, P Pelagatti, G Pelizzi. *Inorganica Chimica Acta*, 292, 121 (1999).
- [4] R M Silverstein, G C Basler, T C Morill. *Identification Spectrométrique de Composés Organiques*, 5 Edition, France (1998).
- [5] P Delahay. *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953).
- [6] A Mederos, S Dominguez, R Hernandez-Molina, J Sanchiz, F Brito. *Coordination Chemical Review*, 193, 857–911 (1999).
- [7] S Westholler. *Chimie analytique*. Boeck University, (1999).
- [8] H Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8), 983-1000 (1887).
- [9] A Einstein. Übereinen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 17(6), 132-148 (1905).
- [10] K Siegbahn, C Nordling, A Fahlman, R Nordberg, K Hamrin, J Hedman, G Johansson, T Bergmark, S E Karlsson, I Lindgren, B Lindberg. *ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
- [11] A J Wikiel. Role of extracellular polymeric substances on biocorrosion initiation or inhibition. Thèse de doctorat. (2013).
- [12] M Genet, C C Dupont-Gillain, P Rouxhet. XPS analysis of biosystems and biomaterials. *Medical Applications of Colloids*, 177-307 (2008).
- [13] L FAUQUIER. Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. Thèse de doctorat (2017).
- [14] D Briggs, M P Seah. *Practical Surface Analysis, Second edition, Volume 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons (1990).
- [15] Thermo Fisher Scientific Inc, Angle Resolved XPS, Application note 31014 (2008).
- [16] J F Watts, J Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, England, (2003).
- [17] HMARMI. Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Thèse de doctorat, Université de BISKRA. Algérie (2017).
- [18] M Gay. Développement de nouvelles procédures quantitatives pour une meilleure compréhension des pigments et des parois des grottes ornées préhistoriques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [19] W Brand-Williams, M E Cuvelier, C Berset. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food science technology*, 28, 25-30 (1995).

- [20] S Athamena, I Chalghem, A Kassah-Laouar, S Laroui, S Khebri. Activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *cuminum cyminum* L, Lebanese science journal, 11(1), 69-81 (2010).
- [21] A Mansouri, G Embarek, E Kokkalou, P Kefalas. Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). Food chemistry, 89, 411-420 (2005).
- [22] C Djilani, R Zaghdoudi, A Modarressi, M Rogalski, F Djazi, A Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chemical Engineering Journal, 189, 203–212 (2012).
- [23] R Benramdane. Contribution à l'inhibition de la corrosion d'acier doux, en milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé, par de nouvelles molécules organiques. Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif1. Algérie (2018).
- [24] C R Bhattacharjee, P Goswami, H A R Pramanik, P C Paul, P Mondal. Spectrochim. Acta A, 78 1408- (2011).
- [25] M Ghosh, M Fleck, B Mahanti, A Ghosh, G Pilet, D Bandyopadhyay. Journal of Coordination Chemistry, 65, 3884- (2012).
- [26] S AUDISIO, H MAZILLE, C SINICKI. Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, (1984);
- [27] C Richard, M Wery, B Normand, N Pébère. Prévention et lutte contre la corrosion Une approche scientifique et technique. METIS Lyon Tech(2004).
- [28] G BÉRANGER, H MAZILLE. Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. Lavoisier (2002).
- [29] C MENDIBIDE. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Thèse de doctorat, Lyon, (2003).
- [30] P BOMMERSBACH, C ALEMANY-DUMONT, J P MILLET, B NORMAND. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. Electrochimica Acta, 51 (6), 1076-1084 (2005).
- [31] S AUDISIO, G BÉRANGER, F DERRIEN, F MORAN, G TACHÉ. Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes (2010).
- [32] S R PECH. Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse de doctorat, Lyon (2006);
- [33] S KHERRAF. Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2017).
- [34] W Neil, C Garrard. The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride. Corrosion Science, 36(5), 837-851 (1994).
- [35] B Breslin, L P Friery, W M Carrol. The electrochemical behaviour of al-zn-in and al-znhg alloys in aqueous halide solutions". Corrosion Science, 36(1), 85-97 (1994).

- [36] B Assouli. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin. Thèse de Doctorat, Université Ibn Toafail, Kenitra-Maroc (2002).
- [37] K DOB. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2018).
- [38] M Stern, A L Geary. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 56-63 (1957).
- [39] A Bonnel, F Dabosi, C Deslouis, M Duprat, M Keddou, B Tribollet. Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 130, 735- (1983).
- [40] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489 (1993).
- [41] Z Tomczuk, L Redey, D R Vissers. EMF Measurements on the Li - Al/Ni₃S₂ Couple in Molten Salt Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(5), 1074- (1983).
- [42] A Larabi. Etude électrochimique du comportement du poly(4-vinylpyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2015).
- [43] M Robineau. Risques de corrosion associés à une interface hétérogène acier-matériau de remplissage-argilites : couplages galvaniques, cinétique et évolution dans le temps. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle, Français (2018).
- [44] T Tsuru, S Haruyama, B Gijustu. Corrosion monitor based on impedance method; construction and its application to homogeneous corrosion. *Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering*, 27, 573-579 (1978).
- [45] D ZOUIED. Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie (2018).
- [46] J Diard, B Gorrec, C Montella. *Cinétique électrochimique*, Paris (1996).
- [47] D Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. *Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [48] A A Thomas, M K A Flitton. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM Handbook, 13A (2003).
- [49] K Hladky, L M Callow, J L Dawson. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction, *British Corrosion Journal*, 15(1), 20-25 (1980).
- [50] M K Awad, M R Mustafa, M M Abo Elnga. Computational Simulation of the Molecular Structure of Some Triazoles as Inhibitors for the Corrosion of Metal Surface. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 959, 66-74 (2010).
- [51] M Lashkari, M R Arshadi. DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects. *Chemical Physics*, 299(1), 131-137, (2004).
- [52] D Daoud, T Douadi, H Hamani, D Ghobrini, K Aiboud. 3rd International Conference on Control. Engineering & Information Technology (2015).

- [53] M Yadav, S Kumar, D Behera, I Bahadur, D Ramjugernath. Electrochemical and Quantum Chemical Studies on Adsorption and Corrosion Inhibition Performance of Quinoline -Thiazole Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of EL ECTROCHEMICAL SCIENCE*, 9, 5235 – 5257 (2014).
- [54] K Fukui, T Yonezawa, H Shingu. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 20, 722-725 (1952).
- [55] H Tian, W Li, K Cao, B Hou. Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives. *Corrosion Science*, 73, 281–291 (2013).
- [56] W Li, L Hu, S Zhang, B Hou. Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions. *corrosion science*, 53, 735–745 (2011).
- [57] F Bentiss, B Mernari, N Chaibi, M Traisnel, H Vezin, M Lagrenee. 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Corrosion Science*, 44, 2271–2289 (2002).
- [58] M S Masoud, MK Awad, MA Shaker, MMT El-Tahawy. The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel. *Corrosion Science*, 52, 2387–2396 (2010).
- [59] M A Quraishi, R Sardar. Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. *Materials chemistry and physics*, 78, 425–431 (2003).
- [60] A Kahlouche, H Ferkous, A Delimi, S Djellali, K K Yadav, A M. Fallatah, B-H Jeon, F Krid, C Boulechfar, Y Ben Amor, Y Benguerba. Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 347, 118397- (2022).

CHAPITRE III :

**Caractérisations et applications
du ligand FSC et ses complexes**

III.1. Introduction

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés d'une part à la caractérisation du ligand base de Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC) et ses complexes correspondants aux métaux de transition le cobalt (II), le zinc (II) et le manganèse (II) en utilisant différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques telles que; FT-IR, DRX, XPS.

D'autre part, l'analyse théorique à l'aide de simulations de théorie fonctionnelle de la densité par la technique AIM qui a été réalisée pour confirmer les résultats expérimentaux et les caractéristiques structurales par la formation de liaisons métalliques et en savoir plus sur leur nature à l'intérieur de nos complexes.

Ce travail comporte également l'étude de la réactivité électrochimique par voltammétrie cyclique de nos produits synthétisés, leurs applications en biologie par l'activité antioxydante à l'aide du test de piégeage des radicaux libres DPPH et la protection contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans des solutions acide (HCl à 1M) examinée par des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) et des méthodes non électrochimiques (gravimétriques).

L'adsorption de ces inhibiteurs est confirmée par spectroscopie UV-visible à différentes températures. Les analyses de surface sont effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). Enfin, les résultats expérimentaux ont été confirmés à l'aide de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

III.2. Caractérisation des composés

Les techniques d'analyses structurales utilisées pour l'identification de notre ligand FSC et ses complexes métalliques synthétisés sont notamment la spectroscopie Infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre et la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). La résonance magnétique nucléaire RMN¹Ha également utilisée pour la caractérisation du ligand.

La structure moléculaire du ligand FSC et de ses complexes métalliques représentée dans le **schéma III.1**.

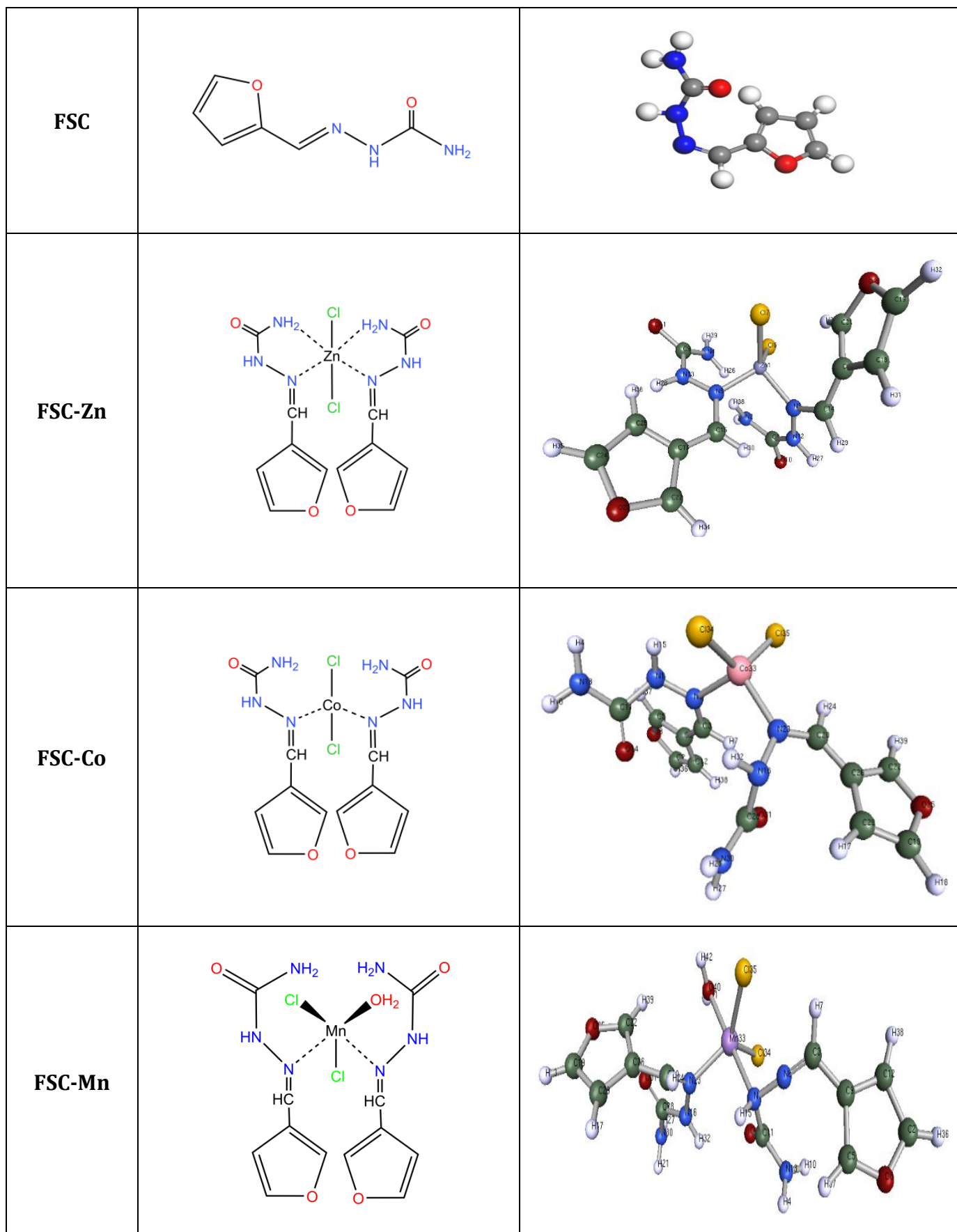


Schéma III.1: Structures moléculaires optimisées du ligand FSC et ces complexes métalliques.

III.2.1. RMN ^1H du ligand

Le spectre RMN du proton (**Figure III.1**) du ligand enregistré dans CDCl_3 , qui est utilisé comme solvant. Le spectre ^1H a révélé un doublet à 9,6 ppm correspondant au proton du groupe N-H (1), un singulet à 9,1 ppm correspondant au proton du groupe imine (2), et les trois protons du cycle furane résonnant en doublet, doublet et multiplet, respectivement (3, 4 et 5). A 6,6 ppm, les deux protons du groupe NH_2 émergent sous forme singulet.

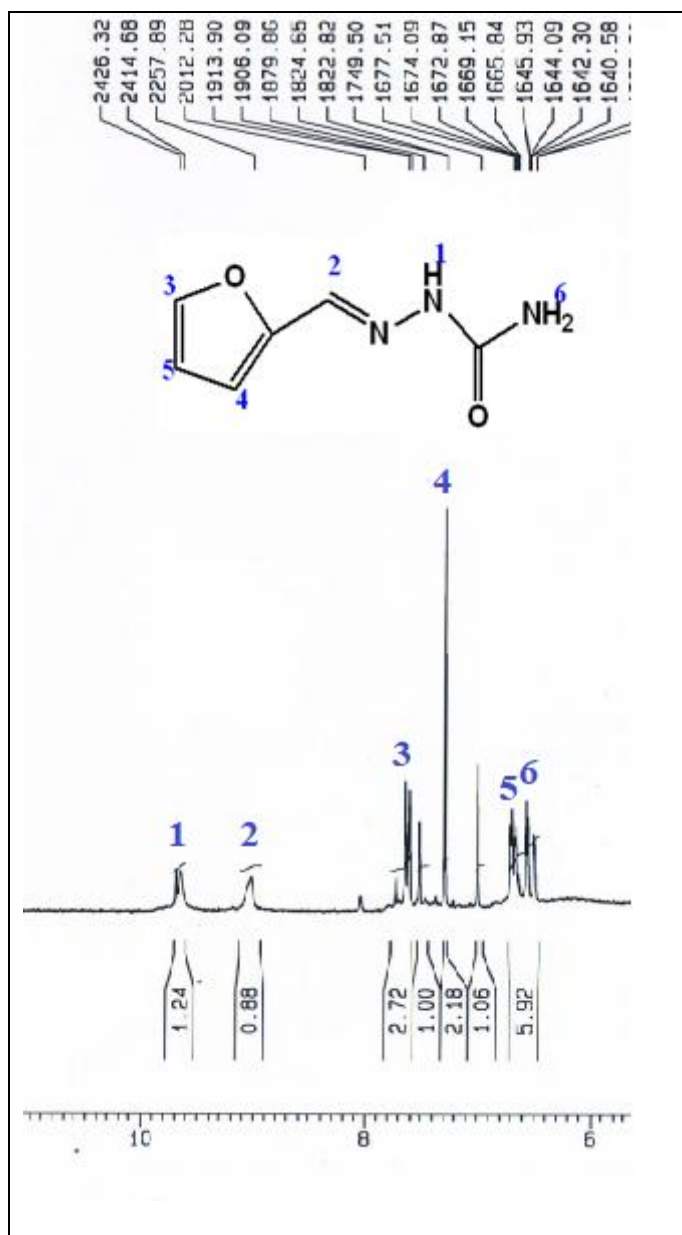


Figure III.1: Spectre RMN ^1H du ligand FSC dans CDCl_3 .

III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La **figure III.2** montre les spectres de transmission du FSC et de ses complexes métalliques. Les bandes correspondantes des trois complexes ont observé des vibrations d'étirement de groupes fonctionnels tels que NH et C=N. Les spectres IR ont révélé trois bandes distinctes, dont l'imine (N=CH) à 1601 cm^{-1} , le groupe carbonyle à 1656 cm^{-1} et le groupe NH_2 à 3200 cm^{-1} (**tableau III.1**).

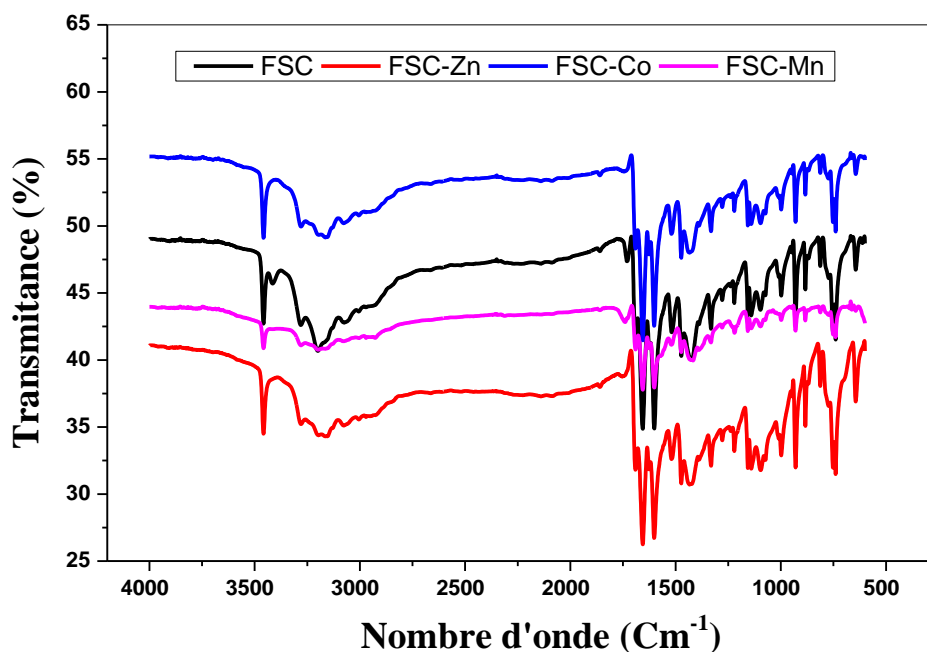


Figure III.2: Spectre IR du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Les pics aromatiques C=C, aliphatiques et aromatiques C-H, C-N et C=O ont été observés. La réaction de coordination a été identifiée par la disparition de la fréquence d'étirement de la bande du groupe NH_2 de $3199,64$ à $3152,76$, $3198,98$ et $3163,82\text{ cm}^{-1}$ pour [FSC-Co], [FSC-Mn] et [FSC-Zn], respectivement et l'apparition d'un nouveau signal à $643,29$, $930,18$ et $644,32\text{ cm}^{-1}$ attribué à la formation de la liaison M-N [1]. À $1655,99\text{ cm}^{-1}$, le groupe C=O a des caractéristiques similaires du ligand FSC (**tableau III.1**).

Tableau III.1: Données spectrales IR (cm^{-1}) du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Absorption	FSC	FSC-Zn	FSC-Co	FSC-Mn
$\nu(\text{NH}_2)$	3199,64	31163,82	3152,76	3198,98
$\delta(\text{NH}_2)$	1690,80	1690,73	1689,93	1690,23
$\nu(\text{C=O})$	1655,99	1655,78	1656,10	1655,94
$\nu(\text{CH=N})$	1601,25	1601,65	1601,19	1601,38
$\delta(\text{CH})$	1472,85	1473,07	1472,63	1473,22
$\delta(\text{COC})$	1221,16	1220,92	1221,04	1219,83
$\nu(\text{M-NH})$	---	644,32	643,26	930,18

III.2.3. Technique de diffraction des rayons X sur poudre

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de l'ordre de l'angström, ordre des distances interatomiques, résultant du bombardement d'électrons sur une cible généralement en tungstène. La propriété principale des rayons X est de traverser la matière en étant partiellement absorbée en fonction de la densité de celle-ci et de l'énergie du rayonnement, ce qui permet d'avoir des informations sur l'intérieur des objets traversés.

La diffraction des rayons X sur un matériau n'aura lieu que si :

- La matière est cristalline (répartition régulière et périodique de ces motifs).
- Vérification de la loi de BRAGG [2-4]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

Où :

d_{hkl} : Distance interréticulaire ;

θ : Demi-angle de déviation (la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : Ordre de réflexion (entier) ;

λ :Longueur d'onde de l'anticathode.

L'information fournie par le diffractomètre lors de l'exposition aux rayons X des poudres cristallines obtenues est θ en fonction de l'intensité, la connaissance de θ nous a permis de passer à la distance interréticulaire d_{hkl} par la relation de BRAGG et par l'indexation (l'attribution à chaque distance interréticulaire d'un plan (**hkl**)) conduit aux paramètres cristallins, et par conséquent à la connaissance du système cristallin.

La **figure III.3** présente les spectres de diffraction des rayons X des différentes poudres cristallines.

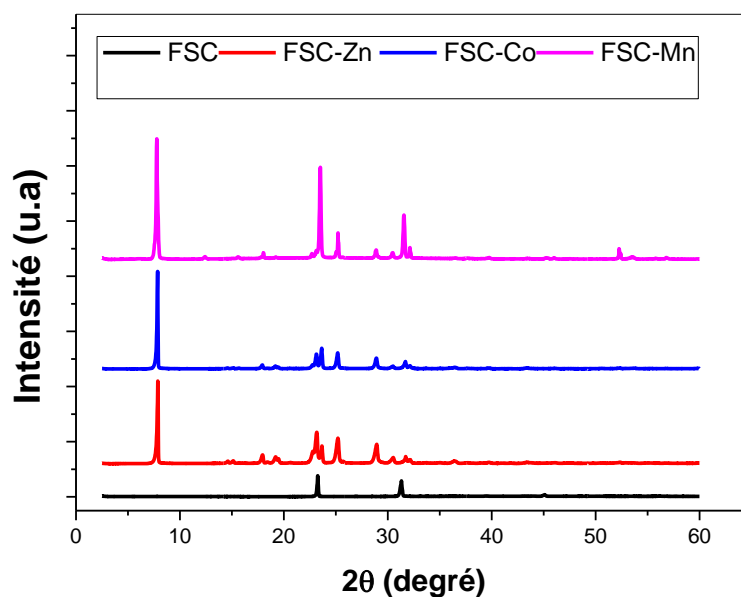


Figure III.3: Diagrammes DRX en poudre du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Nous avons noté clairement la cristallinité des différents composés et la présence des pics de base du ligand dans tout le reste des spectres ainsi que des pics supplémentaires d'intensités relativement différentes avec une très grande ressemblance entre les spectres du Zn, Co et Mn complexes, cette ressemblance donne une forte probabilité à ces composés d'avoir une structure similaire. La détermination et le raffinement des paramètres de maille de ces composés ont été effectués par le programme High score, après consultation de la base de données, il a été constaté qu'il s'agissait de nouvelles phases, toutes cristallisent dans le système orthorhombique avec des paramètres de maille différents, certainement dus au fait que les atomes centraux (Zn, Co et Mn) de ces complexes ont des rayons ioniques différents dont les paramètres sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Paramètres cristallographiques du ligand FSC et ses complexes.

Composé	Système cristallin	Paramètres de la maille cristalline	Taille cristalline (nm ³)
FSC	Tétragonal	A = b = 9,28 Å , c= 8,0 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	0,686
FSC-Zn	Orthorhombique	A = 12,58 Å , b=9,22 Å , c= 7,14 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	0,828
FSC-Co	Orthorhombique	A= 11,36 Å , b= 09.14 Å , c= 08.45 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	0,876
FSC- Mn	Orthorhombique	A = 22,88 Å , b = 18,5 Å , c=2,344 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	0,991

La taille cristalline moyenne des complexes d_{DRX} a été estimée à partir des diagrammes DRX par la formule de Scherer [5, 6] :

$$d_{DRX} = 0.9\lambda/\varpi(\cos\theta) \quad (\text{III. 2})$$

Où :

λ : Longueur d'onde ;

ϖ : Pleine largeur à mi-hauteur ;

θ : Angle de diffraction.

Le **tableau III.2** montre que la DRX révèle que les complexes FSC-Zn, FSC-Co et FSC- Mn ont des tailles cristallines moyennes de cristallites de 0.828, 0.876, 0.991 nm³ respectivement. Cela suggère que ces complexes sont nanocristallins [7].

III.2.4. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron-X (XPS) est l'une des techniques d'analyse de surface les plus utilisées. Elle permet une analyse élémentaire quantitative de surfaces, mais sa capacité à détecter et à quantifier un certain nombre de groupes fonctionnels reste toujours limitée [8]. Cette méthode a été focalisée sur des bandes de carbone pour lesquelles nous avons immobilisé les poudres sur les portes échantillons.

L'analyse par la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) a été utilisée pour examiner la composition du ligand FSC et des complexes des métaux de transition, la **figure III.4** présente leurs spectres XPS généraux.

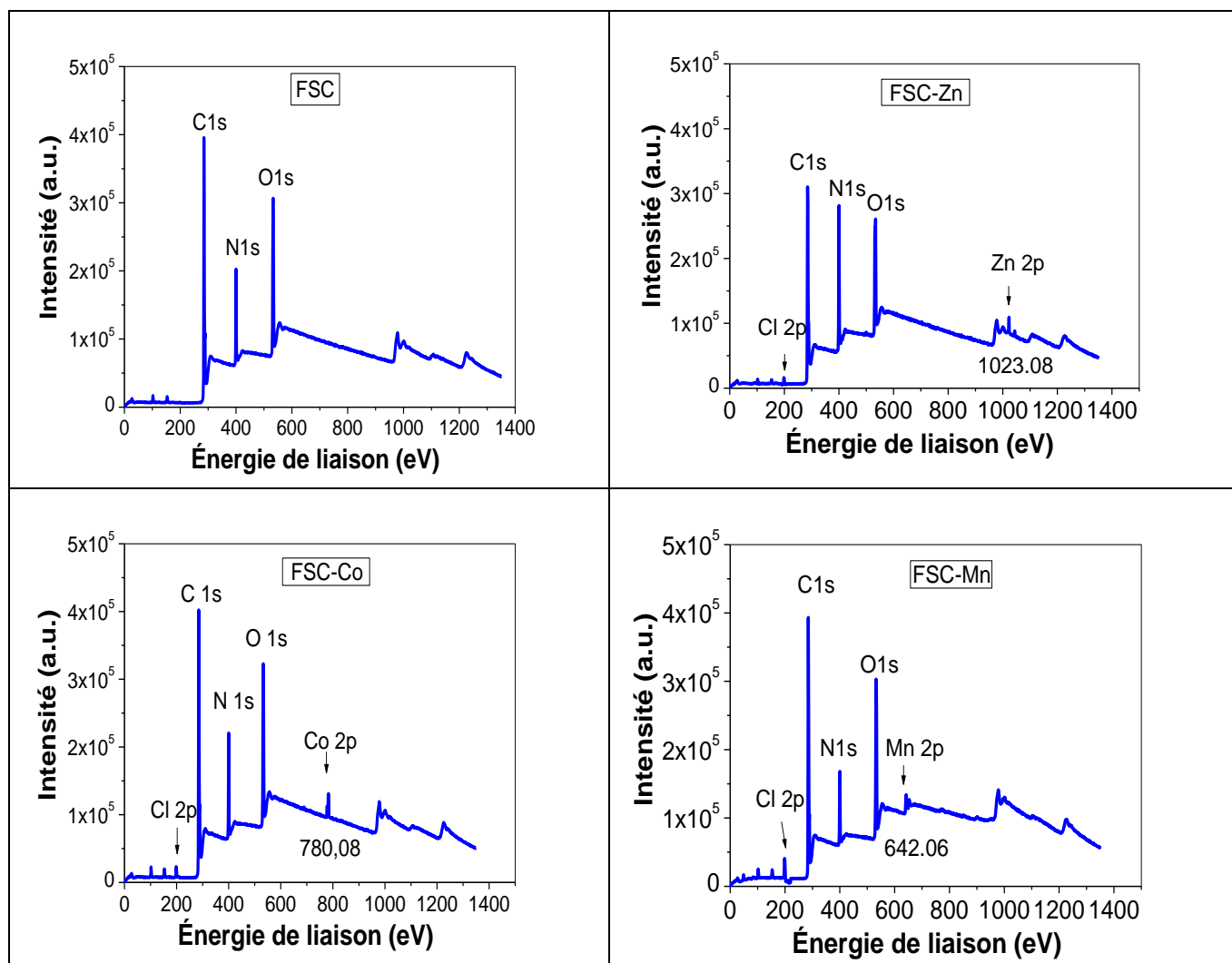


Figure III.4: Spectres XPS généraux du ligand FSC et ses complexes métalliques.

La **figure III.4** montre clairement la présence des pics des éléments suivants : C, O, N, Mn, Co, Zn et Cl ainsi, le **tableau III. 3** illustre leurs énergies de liaison.

Tableau III.3: Énergies de liaison des électrons 1s et 2p des atomes correspondants des éléments déterminés par XPS.

Élément	Énergie de liaison de FSC (eV)	Énergie de liaison du FSC-Zn (eV)	Énergie de liaison du FSC-Co (eV)	Énergie de liaison du FSC-Mn (eV)
C1	284,48	284,57	284,54	284,58
	285,78	285,92	285,75	285,81
	288,38	288,41	288,42	288,44
O 1s	531,38	531,44	531,58	531,58
	533,38	532,97	533,08	533,48
N 1s	399,48	400,28	400,58	400,18
	-	-	-	400,88
Cl 2p	-	199,08	199,08	200,08
Zn 2p	-	1023,08	-	-
Co 2p	-	-	780,06	-
Mn 2p	-	-	-	642,06

La **figure III.5** présente les spectres à haute résolution pour chacun des niveaux d'énergie de C1s, N1s et O1s du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Les spectres XPS de C 1s montrent trois pics illustrés à la **figure III.5**. Le premier est d'environ 284,48 eV pour le ligand pur et les complexes Zn(II), Co(II) et Mn(II) à intensité variable, ce qui est dû à la présence des liaisons : $-C=C/-C-C$ dans les cycles aromatiques [9-12]. Le deuxième pic, situé à 285,70 eV, est dû aux atomes de carbone couplés aux atomes d'azote (C-N/C=N). Le troisième pic se situe autour de 288,38 eV et présente une réactivité variable avec le $C=N^+$ [13].

Les spectres XPS enregistrés dans la région O1s (**Figure III.5**) pourraient être déconvolués en deux pics à 531,38 et 533,28 eV, indiquant l'existence des liaisons C=O et C-OH, respectivement [14].

XPS a été utilisé pour déterminer les structures moléculaires des composés synthétisés. Le spectre d'un atome fonctionnel comme l'azote du ligand FSC a été choisi à partir des spectres de photoélectrons X (**Figure III.5**). Le spectre N1s du ligand libre (FSC) révèle une bande proéminente à 399,48 eV, qui est attribuée à l'atome d'azote du groupe azométhine ($>C=N-$) [13]. Les déplacements chimiques des pics correspondant au groupe azométhine des complexes par rapport au ligand libre ont été estimés à l'aide des énergies de liaison mesurées des électrons 1s de l'atome d'azote (**tableau III.3**). Le spectre N1s du complexe Mn présente également une bande faible à 400,18 eV, causée par la liaison $C=NH^+$ [15, 16].

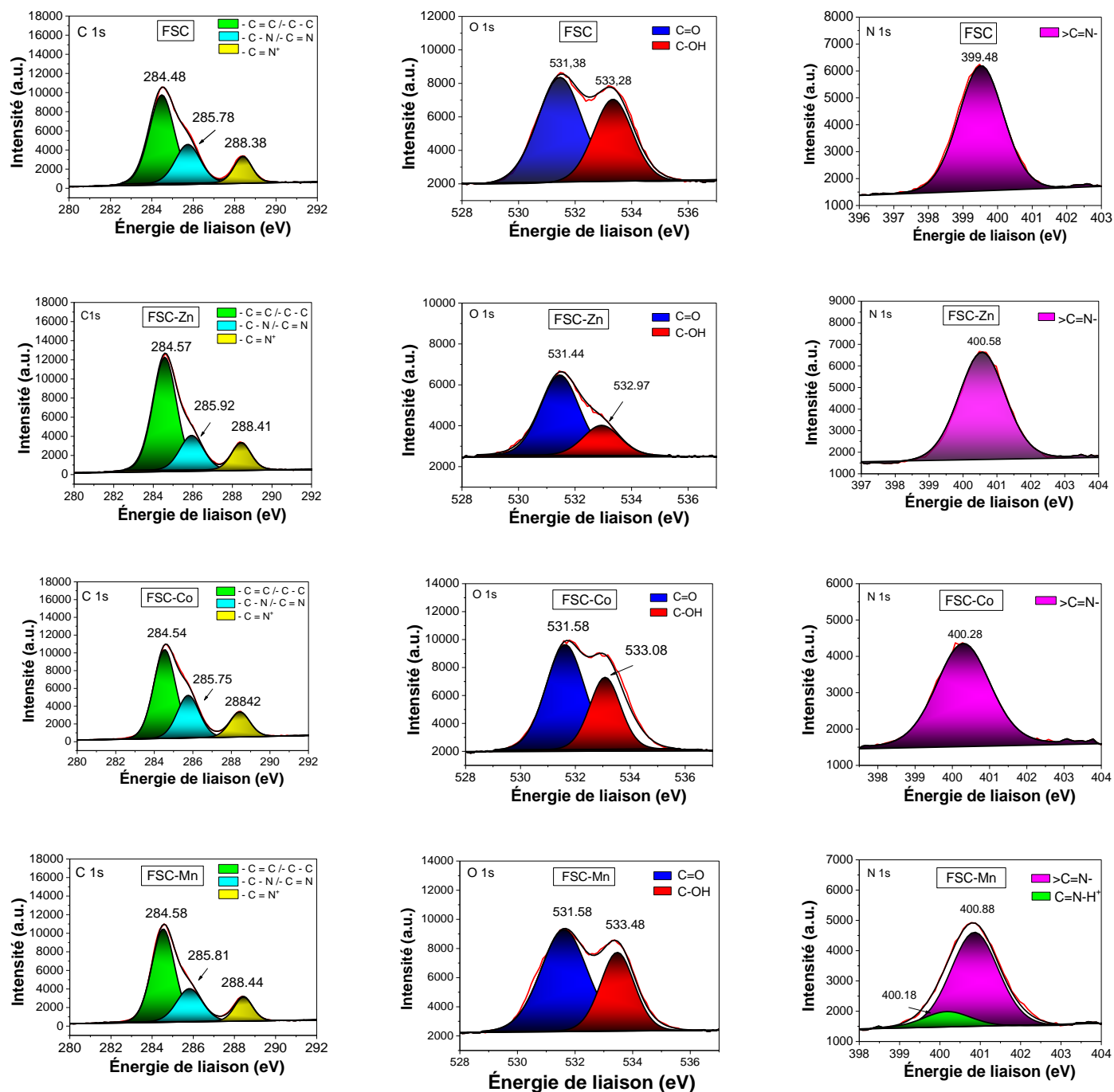


Figure III.5: Spectres XPS à haut résolution des niveaux d'énergie C1s, N1s et O1s du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Comme le montre le **tableau III.4**, la complexation augmente l'énergie de liaison des électrons 1s de l'atome d'azote entre +0,8 à +1,4 eV avec les trois complexes métalliques étudiés. Ce dernier subit des modifications considérables au complexe de manganèse.

Tableau III.4: Énergies de liaison N1s dans les complexes des métaux de transition avec le ligand FSC.

Complexe	Énergies de liaison de N1s(eV)
FSC-Zn	399,48 \mp (0.1) + 0,8
FSC-Co	399,48 \mp (0.1) + 1,1
FSC-Mn	399,48 \mp (0.1) + 1,4

III.2.5. Etude théorique par la technique AIM

L'AIM (Atoms in Molecule) est une technique utile qui permet de calculer les interactions intermoléculaires. Le motif fondamental de l'AIM est d'exploiter la densité électronique ou la densité de charge ρ des molécules comme moyen d'étudier la nature et la force de l'interaction de liaison dans les systèmes moléculaires. Au point critique (At the critical point **BCP**), où ρ est minimum, le type des liaisons chimiques peut être identifié sur la base du signe de la dérivée seconde $\nabla^2\rho$ (Laplacien) [17].

Ainsi, si les valeurs de ρ sont élevées et que les valeurs de $\nabla^2\rho$ sont négatives, cela indique une liaison covalente (polaire). D'autre part, des valeurs positives de $\nabla^2\rho$ et de ρ faibles indiquent que l'énergie cinétique G est supérieure à l'énergie potentielle V [18].

La densité d'énergie totale H s'exprime par l'équation suivante ;

$$H = V + G \quad \text{(III.3)}$$

Le rapport ($|V|/G > 1$) indique que l'interaction s'établit avec un excès de charges électroniques, alors que l'inverse est vrai pour ($|V|/G < 1$).

La **figure III.6** illustre les résultats des calculs AIM. En tant qu'interactions en couche fermée ($1 < |V|/G < 2$). Le **tableau III.5** montre que les $\nabla^2\rho$ les valeurs des complexes FSC-métal se liant aux **BCPs** correspondants sont positives.

Tableau III. 5: Paramètres de l'étude AIM pour les complexes FSC-Métal.

BCP	P	$\nabla^2\rho$	G/ρ	V/ρ	$H/\rho = G/\rho + V/\rho$	$ V /G$
FSC-Zn						
1 (Zn-N)	0,091	0,516	1,516	-1,626	-0,110	1,064
2 (Zn-N)	0,090	0,512	1,533	-1,633	-0,100	1,064
3 (Zn-Cl)	0,074	0,265	1,108	-1,311	-0,203	1,190
4 (Zn-Cl)	0,076	0,279	1,132	-1,329	-0,197	1,190
FSC-Co						
33 (Co-N)	0,0772	0,331	1,244	-1,399	-0,155	1,136
34 (Co-N)	0,0822	0,359	1,265	-1,448	-0,182	1,136
35 (Co-Cl)	0,0900	0,295	1,122	-1,422	-0,300	1,266
36 (Co-Cl)	0,0953	0,304	1,133	-1,459	-0,325	1,299
FSC-Mn						
33 (Mn-N)	0,069	0,250	1,087	-1,275	-0,188	1,163
34 (Mn-N)	0,068	0,238	1,059	-1,250	-0,191	1,176
35 (Mn-Cl)	0,061	0,169	0,902	-1,115	-0,213	1,235
36 (Mn-Cl)	0,060	0,169	0,917	-1,117	-0,200	1,220
41 (Mn-O)	0,060	0,280	1,217	-1,267	-0,050	1,042

En revanche, les valeurs H/ρ sont négatives, cohérentes avec les interactions covalentes, Ceci est cohérent avec les résultats observés pour la liaison métal-ligand, qui présente une combinaison de paramètres à couche fermée et partagée, Le rapport G/ρ et les charges atomiques importantes indiquent également la présence d'un fort caractère polaire, tandis que des rapports H/ρ importants et négatifs indiquent une covalence (**tableau III.5**).

De plus, les valeurs H/ρ pour Mn-N sont plus négatives que celles pour Co-N et Zn-N, ce qui est directement lié à l'amplitude substantiellement plus grande de $|V(\rho)|$ sur la magnitude $G(\rho)$, Cela indique que les liaisons sont plus covalentes, ce qui implique plus de stabilité, Le Mn-OH₂ est ionique ($H/\rho=-0,05$ (faible) et $|V|/G=1,024$ (cas ionique limite)) [19].

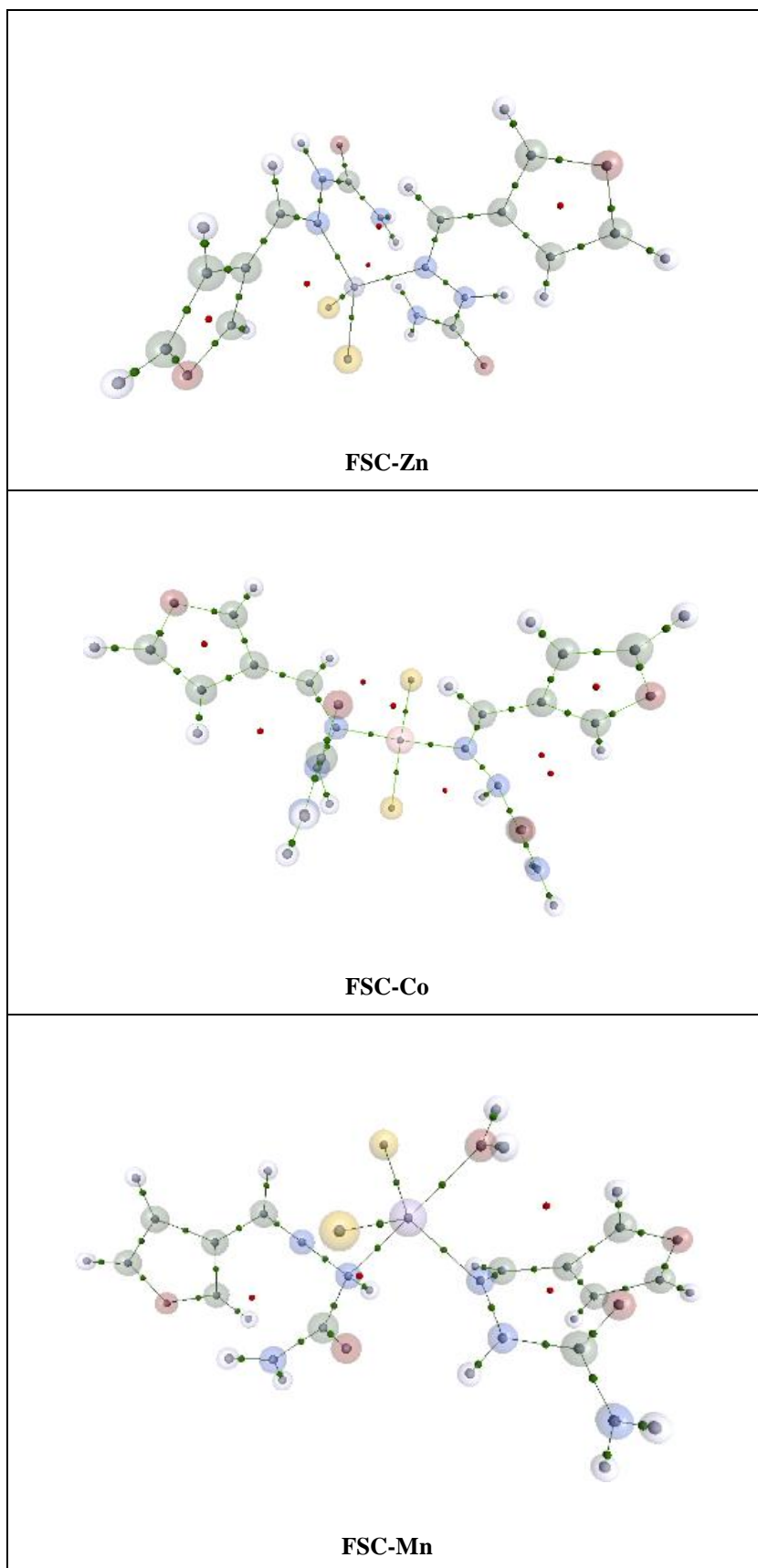


Figure III.6: Liaisons critiques par la technique AIM pour les complexes FSC-Métal.

III.3. Application du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition

III.3.1. Activité électrochimique par la voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique ou (voltammétrie cyclique) est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée.

La **figure III.7** illustre des voltammogrammes cycliques du ligand libre et ses complexes à différentes vitesses de balayage de 25 mV/s à 400 mV/s.

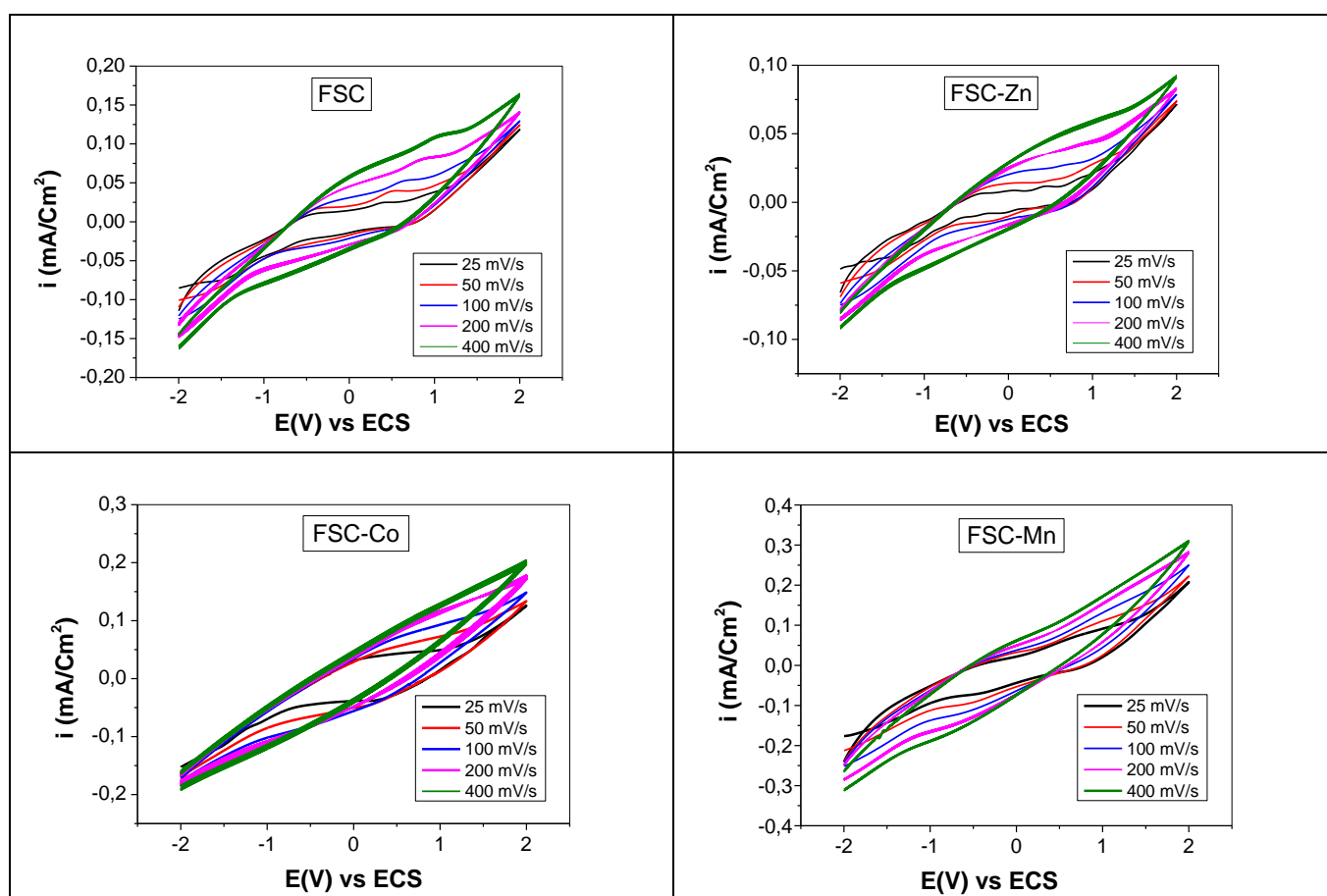


Figure III.7: Voltammogrammes cycliques du ligand et ses complexes métalliques dans une solution 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMSO}$ à différentes vitesses de balayage : de l'intérieur vers l'extérieur 25, 50, 100, 200 et 400 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tous d'abord nous avons observé que, tous les composés examinés sont électroactifs [20]. En plus, nous avons obtenus des résultats analogues pour le ligand et ses complexes dont l'augmentation de la vitesse de balayage augmente la force des pics d'oxydation et de réduction, indiquant que le ligand et ses complexes sont stabilisés [21].

III.3.2. Activité antioxydante par le piégeage des radicaux libres DPPH

Ferrari et al sont utilisés pour effectuer le test d'activité antioxydante [22], ce test repose sur le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle c'est un radical azoté avec un pic d'absorption spécifique à 517 nm [23]. L'absorption des espèces non radicalaires du radical libre DPPH est altérée lorsque la molécule antioxydante se lie au radical libre DPPH, On a décidé d'utiliser le test DPPH car il s'agit d'une méthode non enzymatique largement utilisée pour mesurer la capacité d'un composé à piéger les radicaux libres [24]. L'activité antioxydante de la base de Schiff (FSC) et de ses complexes de métaux de transition a été mesurée à l'aide du test DPPH, comme le montre dans la **figure III.8**.

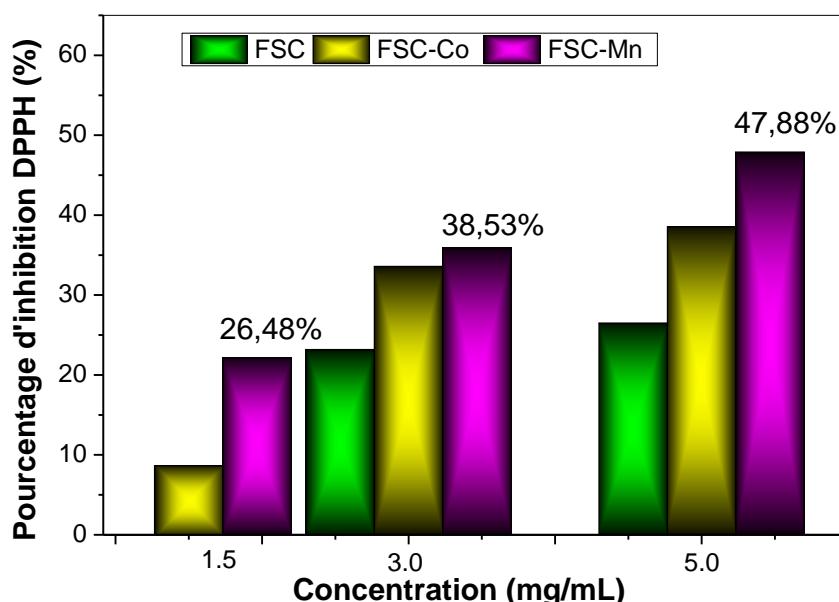


Figure III.8: Essais de piégeage des radicaux libres DPPH du ligand FSC et de ses complexes métalliques.

Les complexes de métaux de transition étaient beaucoup plus efficaces pour piéger les radicaux DPPH que le ligand libre équivalent à toutes les concentrations testées (FSC). Le **tableau III.6** résume le pourcentage d'inhibition et les valeurs de *IC50* des substances examinées, Le complexe de manganèse présente la plus grande capacité de piégeage (*IC50* = 5,18 mg/mL).

Tableau III.6: Pourcentage d'inhibition DPPH du ligand FSC et ses complexes.

Composé	Pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH (%)			<i>CI50</i> (mg/mL)
	1,5 (mg/mL)	3 (mg/mL)	5 (mg/mL)	
FSC	0	23,17	26,48	7,78
FSC-Co	8,64	33,57	38,53	5,97
FSC- Mn	22,13	35,90	47,88	5,18

À la concentration maximale (5 mg/mL), le ligand libre (FSC) a présenté une activité de 26,48%, par contre il a augmenté de façon spectaculaire du Pourcentage d'inhibition DPPH à 47,88% en présence du complexe de manganèse.

Nous pouvons utiliser ces composés comme des agents thérapeutiques potentiels pour les maladies cliniques induites par le stress en raison de leur activité de piégeage contre le radical DPPH, ces composés sont classés selon l'augmentation du pourcentage d'inhibition DPPD comme suit: [FSC-Mn]>[FSC-Co]>[FSC] [25]. D'autre part le complexe de zinc n'a présenté aucune activité de piégeage du DPPH à toutes les doses examinées.

III.3.3. Activité anticorrosion

III.3.3.1. Application du ligand FSC et ses complexes métalliques comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M

L'objectif principal de la présente étude est de déterminer les propriétés anticorrosion du ligand et de ses complexes métalliques par des études expérimentales et des calculs de la chimie quantique, nous avons utilisé des mesures électrochimiques par la polarisation potentiodynamique (PDP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) puis, par des mesures gravimétriques à différentes températures.

III.3.3.1.1. Mesures électrochimiques

III.3.3.1.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique (PDP)

Le ligand FSC et ses complexes de métaux de transition sont soumis à des études de corrosion par des mesures de polarisation pour l'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

Les courbes de polarisation de Tafel sont présentées dans la **figure III.9** et les paramètres de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'intensité du courant de corrosion (i_{corr}) et l'efficacité inhibitrice sont présentés dans le **tableau III**.

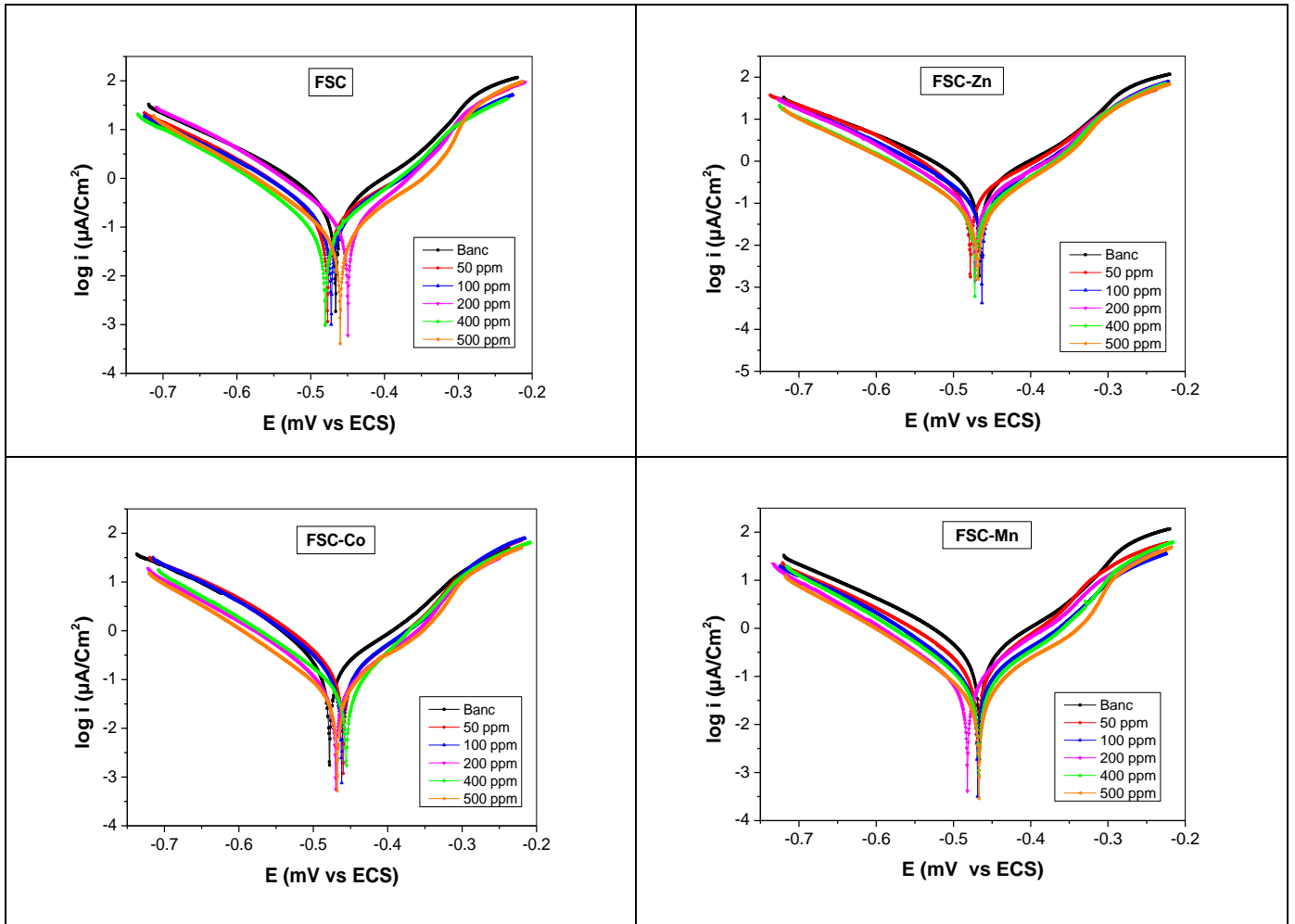


Figure III.9: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en l'absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et ces complexes métalliques dans une solution HCl à 1M.

L'efficacité inhibitrice (E_{icorr} (%)) a été calculée à partir du diagramme de Tafel en adoptant l'expression suivante [26]:

$$E_{icorr} (\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.4)$$

Avec : i_{corr}^0 et i_{corr} densité de courant de la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur calculée à partir du diagramme de Tafel.

L'efficacité inhibitrice (E_{Rp} (%)) a été également calculée à partir des valeurs de la résistance de polarisation selon l'expression suivante [26]:

$$E_{Rp} (\%) = \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p} \times 100 \quad (III.5)$$

Avec : R_p^0 et R_p représentent les valeurs de résistance de polarisation du système avant et après l'ajout de l'inhibiteur, respectivement.

Tableau III.7: Paramètres de polarisation du ligand FSC et de ses complexes.

Paramètres	Concentration (ppm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mVdec^{-1})	β_c (mVdec^{-1})	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Vitesse de corrosion (mm.an^{-1})	Correlation	E_{icorr} (%)
Blanc	HCl	-466,322	321,289	121,2	116,7	77,9	2,119	0,9998	-
FSC	50	-477,188	135,018	113,3	92,6	139	0,890	0,9994	57,97
	100	-471,769	128,155	106,1	97,8	145	0,845	0,9999	60,11
	200	-449,582	116,503	83,5	91,1	148	0,768	0,9999	63,73
	400	-480,246	87,663	93	95,5	217	0,578	0,998	72,71
	500	-460,039	74,406	97,1	101,3	279	0,491	0,9994	76,84
FSC-Zn	50	-478,185	209,649	119,9	94,3	106	1,382	0,9992	34,75
	100	-463,039	130,065	91,1	99,4	148	0,857	0,9991	59,52
	200	-471,891	117,201	99	97,3	172	0,773	0,9992	63,52
	400	-472,171	59,496	84,1	85,4	262	0,3924	0,9994	81,48
	500	-468,141	58,367	83,1	93,9	294	0,384	0,9992	81,83
FSC-Co	50	-459,573	173,172	103,3	88,1	127	1,010	0,9991	46,10
	100	-461,975	146,197	104,7	91,4	138	0,964	0,9997	54,49
	200	-469,86	73,056	99,8	99,8	279	0,481	0,9992	77,26
	400	-455,691	67,008	70,8	99	249	0,442	0,9983	79,14
	500	-467,865	53,143	82,4	100,6	368	0,350	0,9969	83,46
FSC-Mn	50	-468,754	148,281	86,6	91,3	136	0,788	0,9997	53,85
	100	-468,794	97,807	105,5	98,3	217	0,645	0,9998	69,56
	200	-481,989	80,168	90,6	103,7	252	0,528	0,998	75,05
	400	-467,096	71,795	98,3	105,1	284	0,473	0,9989	77,65
	500	-466,828	49,808	98,3	105,1	427	0,328	0,9984	84,50

Les résultats des mesures de polarisation indiquent que, l'intensité du courant de corrosion diminue considérablement avec l'ajout des inhibiteurs. De plus, il est remarquable que l'efficacité inhibitrice augmente dans tous les composés lorsque leurs concentrations augmentent en raison de l'adsorption des molécules du ligand FSC et ses complexes métalliques sur la surface de l'acier au carbone XC38 [26].

Ensuite, nous avons remarqué l'existence d'une tendance à l'abaissement de l'intensité du courant anodique et cathodique avec diverses concentrations de nos inhibiteurs dans une solution HCl à 1M, ce qui indique que l'addition de ces inhibiteurs retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques. On remarque aussi qu'il y a un **petit** changement dans le potentiel de corrosion aune valeur maximale de ΔE_{corr} environ **17mV** par rapport au blanc, ce qui confirme que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte.

D'après le **tableau III. 7**, nous pouvons classer par ordre d'efficacité inhibitrice comme suit : [FSC- Mn]>[FSC-Co]>[FSC-Zn]>[FSC]. Nous pouvons remarquer aussi que le complexe de manganèse présente une intensité de courant de corrosion minimale par rapport à celle du ligand et d'autres complexes métalliques. Ceci est dû au fait que le complexe FSC-Mn est fortement adsorbé sur la surface métallique qui montre une efficacité inhibitrice maximale environ **84,50 %** à une concentration de **500 ppm**.

III.3.3.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'effet inhibiteur de corrosion du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition sur l'acier au carbone XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M a été réalisé par la méthode spectroscopique d'impédance électrochimique.

Cette technique explique le mécanisme d'inhibition des inhibiteurs à la surface de l'électrode de travail. Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus à partir des mesures EIS pour l'acier au carbone XC38 dans l'environnement HCl à 1 M en absence et en présence des inhibiteurs à 298 K sont présentés sur la figure **III.10** et la figure **III.11** respectivement.

D'après ces graphiques (figure **III.10** et **III.11**), il est évident que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs entraîne une augmentation de l'impédance de l'acier au carbone XC38. En plus, il est remarquable la présence d'une seule boucle capacitive à haute fréquence et une seule constante de temps, sont illustrées dans les tracés des diagrammes Nyquist et Bode.

Les demi-cercles des diagrammes de Nyquist d'une électrode solide sont caractérisés par, une légère diminution. Leurs centres sont situés en dessous de l'axe des x.

Les études de spectroscopie d'impédance sur la capacité de la double couche au niveau des électrodes solides montrent généralement des écarts par rapport au comportement idéal. Cette dispersion a été attribuée à la rugosité et à d'autres inhomogénéités de l'électrode solide, ainsi qu'à l'adsorption des anions.

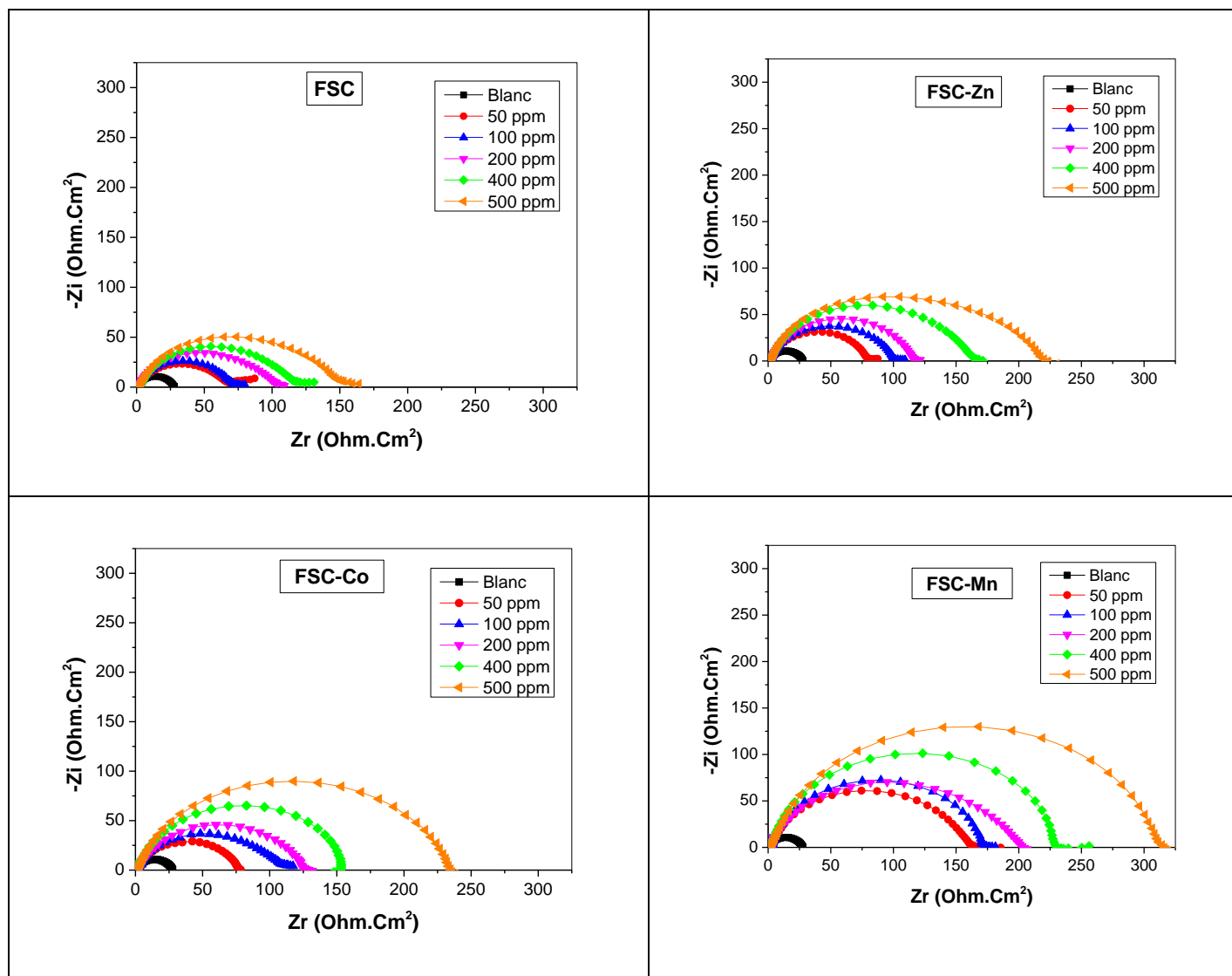


Figure III.10: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et ces complexes métalliques dans une solution HCl à 1M.

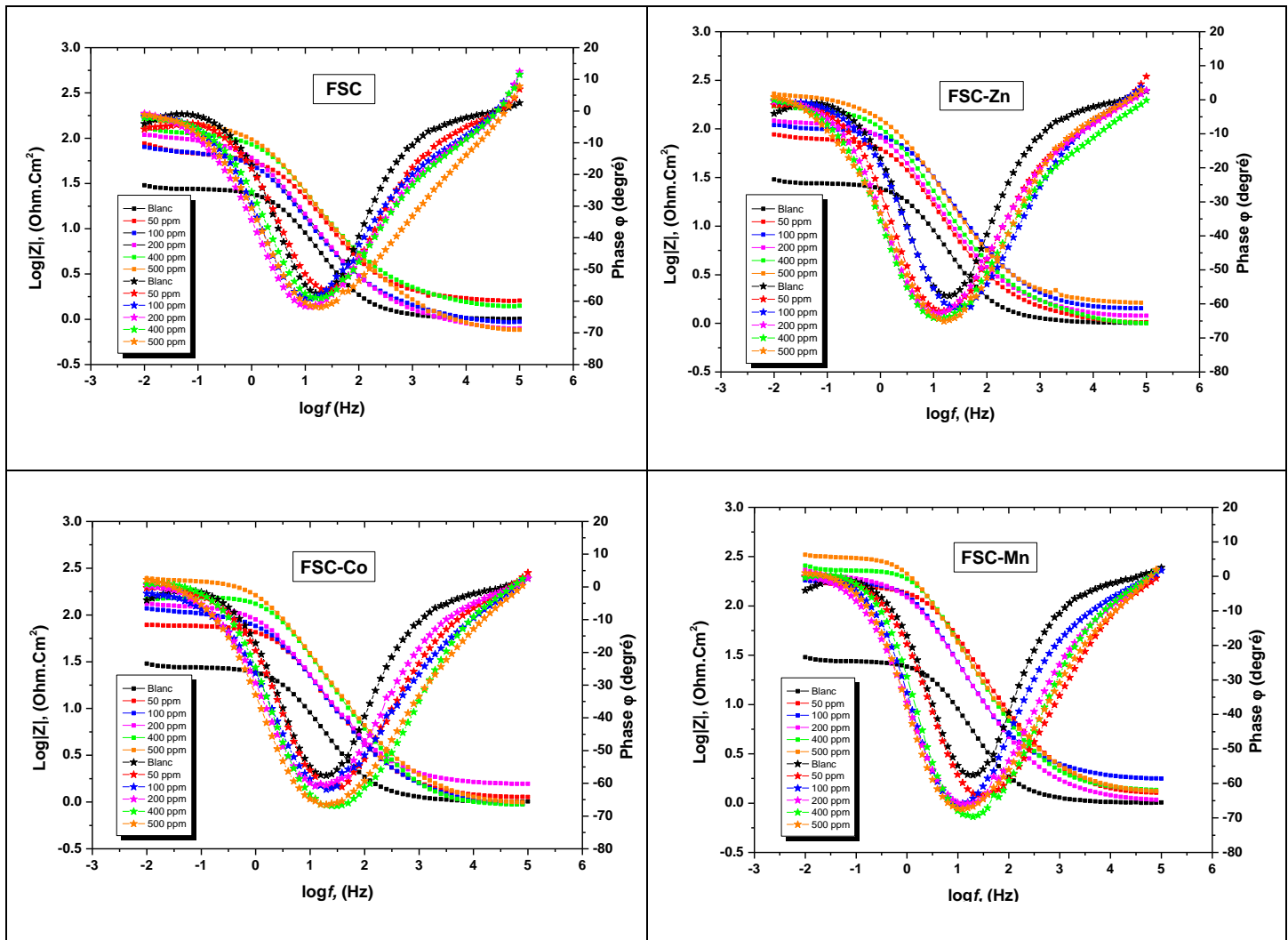


Figure III.11: Diagrammes de Bode pour la dissolution de l'acier au carbone XC38 en l'absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et de ses complexes métalliques dans une solution HCl à 1 M.

La dispersion anormale de la capacité peut être représentée par un élément dit à phase constante (CPE), et l'impédance du CPE (Z_{CPE}) peut être exprimée comme suit [27]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \tag{III.6}$$

Où :

Q : Capacité de la double couche ;

J : Unité imaginaire ($j^2 = -1$) ;

n : Déphasage qui satisfait entre $0 < n < 1$;

ω : Fréquence angulaire en Hz.

La relation entre la constante CPE et C_{dl} est illustrée par l'équation suivante [39] :

$$C_{dl} = Q_{dl} (\omega_{max})^{n-1} \quad (\text{III.6})$$

Où ω_{max} est la fréquence angulaire à laquelle la partie imaginaire de l'impédance est la plus grande.

L'utilisation de CPE pour remédier à des circonstances non idéales sur des surfaces solides a été décrite ci-dessus ; ce réglage doit masquer les autres composants du circuit équivalent. Alternativement, le CPE peut être considéré comme un condensateur parfait.

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 par le FSC et ses complexes à différentes concentrations semble être médiée par le même mécanisme, comme le montre le fait qu'aucun changement dans le profil du comportement d'impédance n'a été observé lorsque la concentration de FSC ou de ses complexes a été modifiée. Les paramètres d'impédance obtenus en ajustant les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique par circuit équivalent (**Fig III.12**) à l'aide du logiciel EC-Lab, contenant la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), l'élément à phase constante et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le **tableau III.8**.

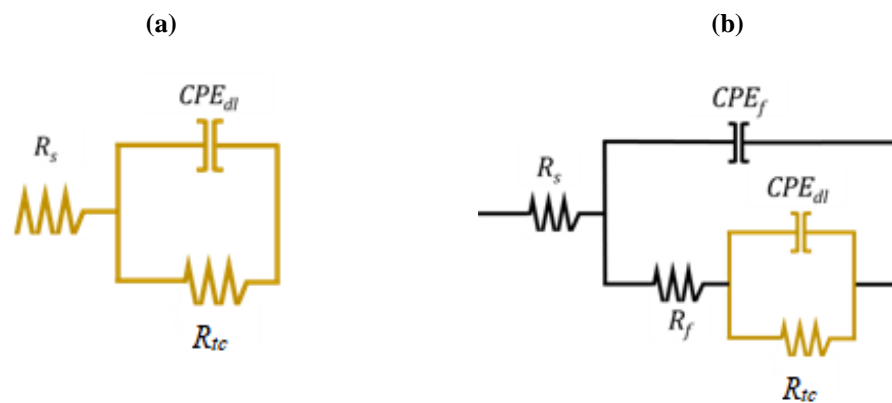


Figure III.12: Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte, (a) Solution sans inhibiteur (blanc) et (b) Solution contenant des inhibiteurs.

Le circuit équivalent qui est présenté dans la **figure III.12 (a)** a été utilisé pour décrire le diagramme de Nyquist de la solution sans inhibiteurs. Les résultats les mieux adaptés pour décrire les diagrammes de Nyquist des solutions inhibées par FSC et ses complexes métalliques ont été observés à l'aide d'un circuit équivalent illustré à la **figure III.12 (b)**.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) et l'élément à phase constante à double couche CPE_{dl} (Q_{dl} , n_{dl}) étaient corrélés (**figure III.12 (a)**).

Comme le montre la **figure III.12 (b)**, deux nouveaux éléments ont été ajoutés dans le circuit électriquement équivalent afin de définir l'interface métal/solution, avec précision, où, R_f reflétait la résistance du film des molécules d'inhibiteur adsorbées et le CPE_f (Q_f , n_f) était l'élément à phase constante de la couche du film. En pratique, la capacité d'une double couche d'un film se comporte plus comme un élément à phase constante (CPE) qu'un simple condensateur.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation [27] :

$$E_{EIS}(\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \times 100 \quad \text{(III. 7)}$$

Où : R_{tc}^0 et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau III.8: Paramètres d'impédance du ligand FSC et ces complexes métalliques contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1 M.

Paramètres	Concentration (ppm)	R_s ($\Omega.Cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.Cm^2$)	n_{dl}	$Q_{dl} \times 10^{-5}$ ($\mu F s^{ndt-1} cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.Cm^2$)	n_f	$Q_f \times 10^{-5}$ ($\mu F s^{nf-1} cm^{-2}$)	E_{EIS} (%)
Blank	HCl	0,673	26,680	0,84	164,00	-	-	-	-
FSC	50	1,678	61,800	0,77	128,00	3,381	0,95	20,80	56,83
	100	0,954	69,480	0,72	232,00	3,499	1,00	42,40	61,60
	200	0,873	81,030	0,75	288,00	2,264	1,00	8,630	67,07
	400	1,413	109,40	0,73	127,00	6,182	1,00	16,70	75,61
	500	0,818	154,70	0,73	171,00	0,027	0,73	11,02	82,75
FSC-Zn	50	1,051	78,200	0,77	155,00	2,951	1,00	31,80	65,88
	100	1,479	94,590	0,80	103,00	6,627	0,79	0,250	71,79
	200	1,217	113,30	0,77	141,00	4,101	1,00	27,40	76,45
	400	1,019	161,90	0,74	129,00	3,618	1,00	22,60	83,52
	500	0,938	210,70	0,52	96,800	0,811	0,82	109,0	87,34
FSC-Co	50	1,146	74,110	0,86	53,400	1,694	0,83	70,10	64,00
	100	1,011	81,590	0,76	183,00	2,737	0,90	4,790	67,30
	200	1,580	121,80	0,84	59,400	1,616	0,81	77,80	78,10
	400	0,957	144,60	0,84	60,500	1,059	1,00	8,880	81,55
	500	1,070	235,60	0,78	92,300	8,735	0,95	6,210	88,68
FSC-Mn	50	1,284	150,70	0,79	55,300	9,715	1,00	6,740	82,30
	100	1,829	170,00	0,80	74,500	4,358	1,00	24,10	84,31
	200	1,113	194,00	0,77	107,00	4,834	1,00	15,40	86,25
	400	1,408	229,20	0,89	25,700	3,214	0,89	27,70	88,36
	500	1,375	313,10	0,85	29,700	4,094	0,86	34,20	91,48

Le **tableau III.8** montre que, les données de R_{tc} augmentent avec l'augmentation de la dose de tous les composés, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice [28, 29].

Les résultats étudiés montrent que, le ligand FSC et ses complexes métalliques présentent une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion en raison de la forte adsorption de ces composés à la surface de l'acier au carbone XC38 [30, 31].

Le complexe métallique de manganèse (FSC-Mn) est le plus fortement adsorbé avec une efficacité inhibitrice environ **91,48 %** à une concentration **500 ppm**.

L'ordre d'efficacité inhibitrice a été rapporté par cette méthode est ([FSC - Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] > [FSC]).

Les mesures d'impédance électrochimique pour l'étude de la corrosion de l'acier au carbone XC38 par les inhibiteurs sélectionnés ont révélé un bon accord avec les résultats trouvés à partir les mesures de polarisation.

III.3.3.1.2. Mesures gravimétriques

III.3.3.1.2.1. Effet de la concentration en inhibiteur

Nous avons effectué des mesures gravimétriques sur des échantillons d'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique, afin de déterminer la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est donnée par la relation suivante [28]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times t} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad \text{(III.8)}$$

Avec : m_1 et m_2 sont les masses de l'échantillon avant et après immersion dans le milieu corrosif.

L'efficacité inhibitrice calculée à partir des mesures de pertes de masse selon la relation [28]:

$$E_w(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(i)}}{V_{corr}} \times 100 \quad (III.9)$$

V_{corr} et $V_{corr(i)}$ sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur. Elles peuvent être exprimées ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

La **figure III.13** montre les valeurs d'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations du ligand FSC et ses complexes, après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M et à température ambiante.

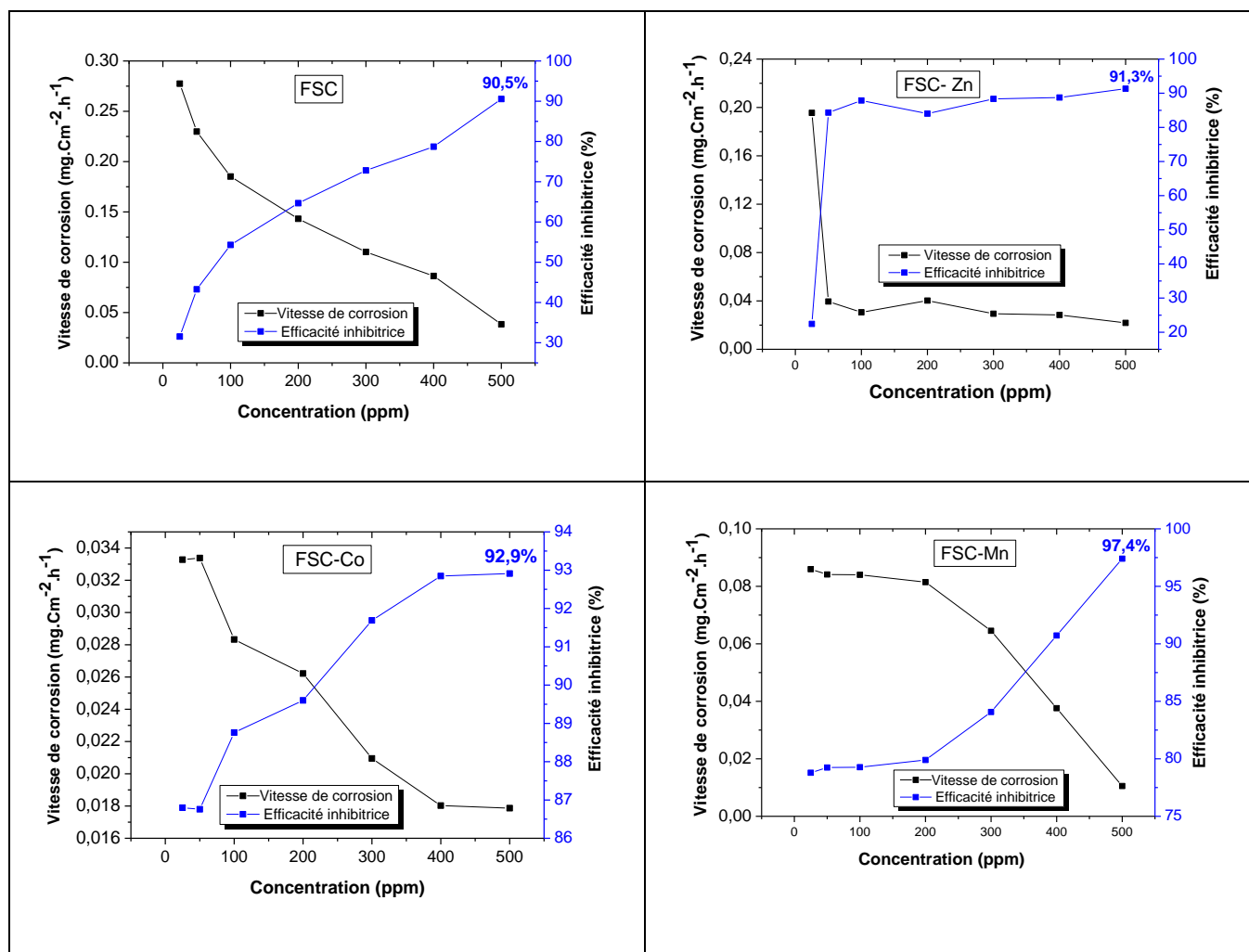


Figure III.13: Vitesse de corrosion de l'acier au carbone XC38 et l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition dans une solution de HCl à 1M.

Les résultats présentés dans la **figure III.13** montrent que le ligand FSC et ses complexes métalliques agissent efficacement comme inhibiteurs de corrosion, nous avons observé que le ligand FSC et ses complexes des métaux de transition abaissent la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction de l'augmentation de la concentration des composés testés. Cela peut résulter de l'augmentation de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique en fonction de l'augmentation de ses concentrations [31]. Il est à noter que les performances d'inhibition augmentent avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs.

Nous avons remarqué aussi que l'efficacité inhibitrice du complexe de manganèse était nettement supérieure à celle des autres composés pour les concentrations étudiées. L'efficacité inhibitrice maximale est obtenue à 500 ppm pour FSC-Mn, FSC-Co, FSC-Zn et FSC atteignent respectivement 97,4 %, 92,9 %, 91,3 %, 90,5 %.

Les résultats obtenus à partir de la méthode de perte de masse sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.3.3.1.2.2. Effet de la température

L'effet de la température a été déterminé entre 313 et 333 °K en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés. La **figure III.14** présente l'effet de la température sur la vitesse de corrosion pour des échantillons de XC38 immergés pendant 2 heures dans une solution de HCl à 1M à différentes concentrations des quatre inhibiteurs.

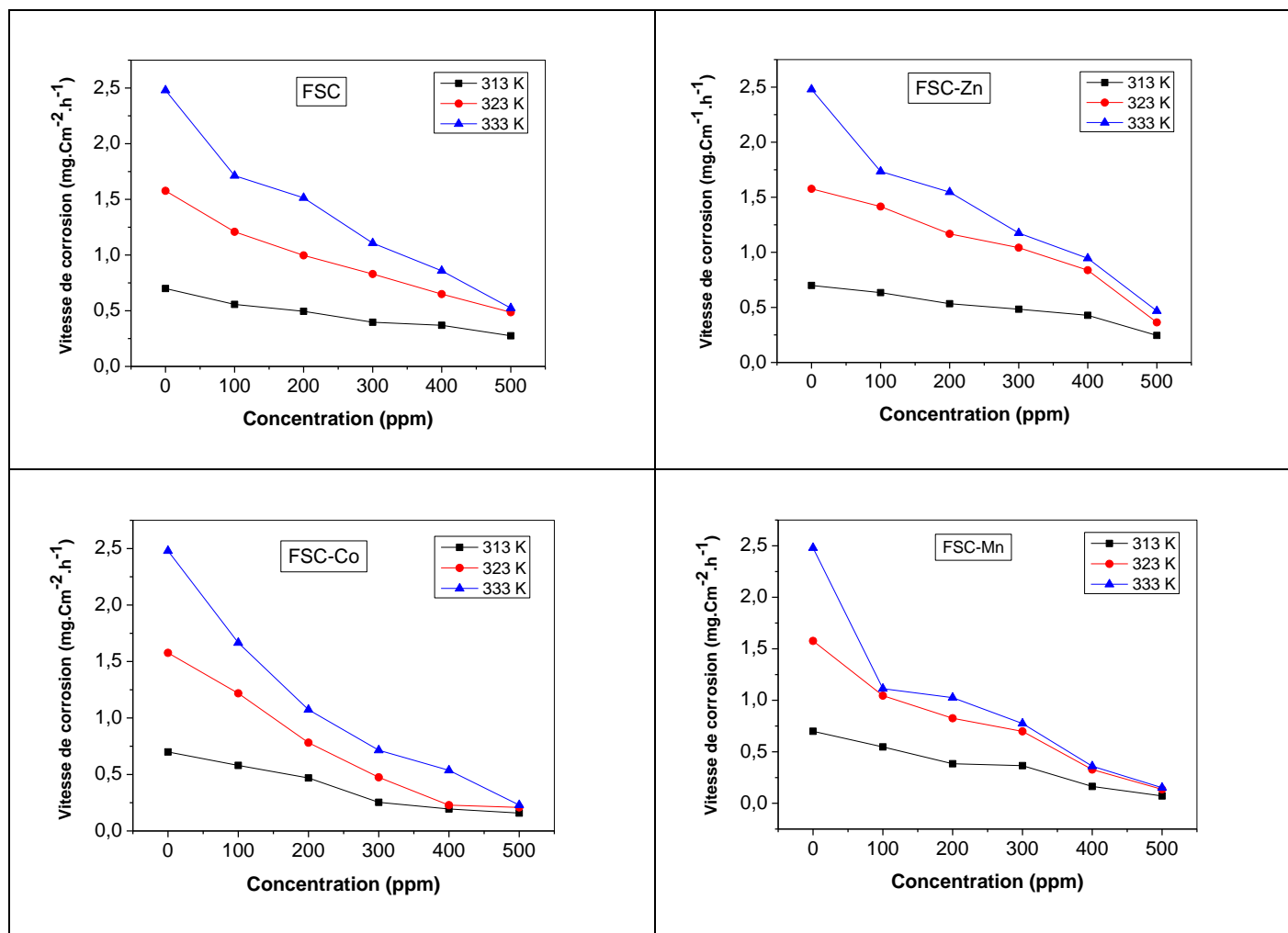


Figure III.14: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans une solution de HCl à 1M à différentes concentrations du ligand FSC et ses complexes métalliques.

Selon la **figure III.14**, nous avons observé qu'à une concentration fixe en inhibiteurs, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Nous avons remarqué aussi que le ligand FSC et ses complexes métallique diminuent la vitesse de corrosion de l'acier au carbone XC38 avec l'augmentation de leurs concentrations.

Figure III.15 présente la variation de l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition de l'acier au carbone XC38 immergés pendant 2 heures dans une solution de HCl à 1M à différentes concentrations des quatre inhibiteurs et à différentes températures.

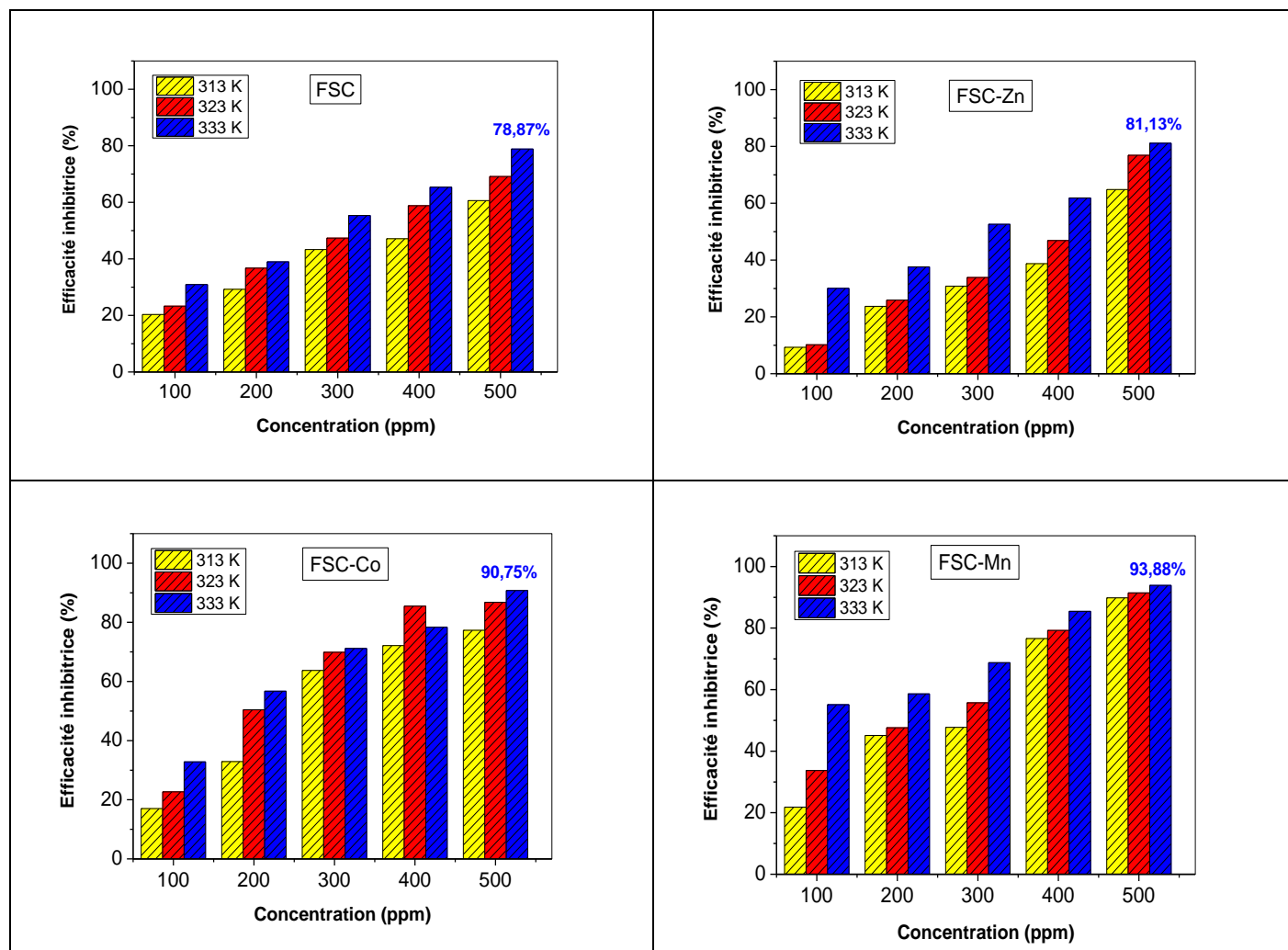


Figure III.15: L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du ligand FSC et ses complexes métalliques à différentes concentrations dans une solution de HCl à 1M.

D'après la **figure III.15**, nous pouvons conclure que, tous les inhibiteurs ont des propriétés inhibitrices aux températures testées et que les efficacités inhibitrices des quatre inhibiteurs augmentent avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice observée avec l'augmentation de la température pour ligand FSC et ses complexes métalliques suggère l'existence d'une forte adsorption chimique de ces composés sur la surface de l'acier au carbone XC38 [32, 33].

III.3.3.1.3. Etude d'adsorption

L'étude d'adsorption a été réalisée par spectre ultraviolet-visible (UV-Visible). Les quatre inhibiteurs ont été dissous dans un milieu HCl 1M à 200 ppm, suivi d'un balayage dans un intervalle de 200 à 800 nm. Les spectres montrent clairement la longueur d'onde d'absorption maximale du FSC-Mn à 245,25 nm, du FSC-Co à 311,92 nm, du FSC-Zn à 330,69 nm et du ligand FSC à 338,85 nm.

Nous avons établi des courbes d'étalonnage du ligand FSC et ses complexes des métaux de transition à partir d'une gamme de concentrations qui est la suivante : 100, 200, 300, 400 et 500 ppm puis, nous avons mesuré leur absorbance. Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira à déterminer les concentrations des quatre inhibiteurs dans les différents tests. Les courbes d'étalonnage pour les quatre composés sont présentées dans la **figure III.16**.

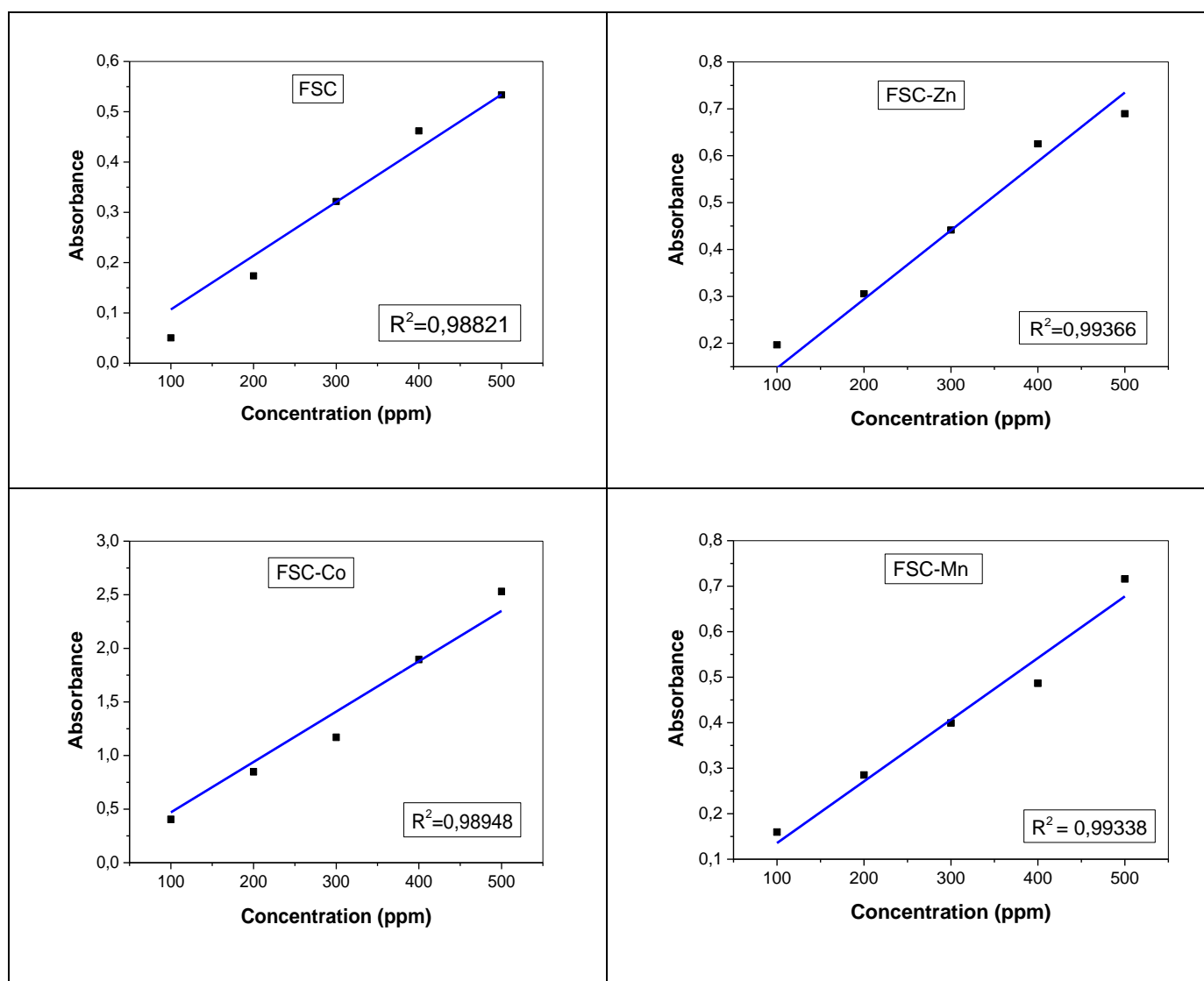


Figure III.16: Courbes d'étalonnage du ligand FSC et de ses complexes métalliques.

Le pourcentage d'adsorption des quatre inhibiteurs ($R(\%)$) à la surface d'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique contenant diverses concentrations et à différentes températures est donné par la relation suivante [34]:

$$R(\%) = \frac{C - C'}{C} \times 100 \quad \text{(III. 10)}$$

Où : C et C' sont les concentrations d'inhibiteur avant et après immersion du métal dans une solution HCl à 1M, respectivement exprimés en ppm.

La variation du pourcentage d'adsorption en fonction de la concentration du ligand FSC et ses complexes métallique et à différentes températures, sont présenté dans la **figure III.17**.

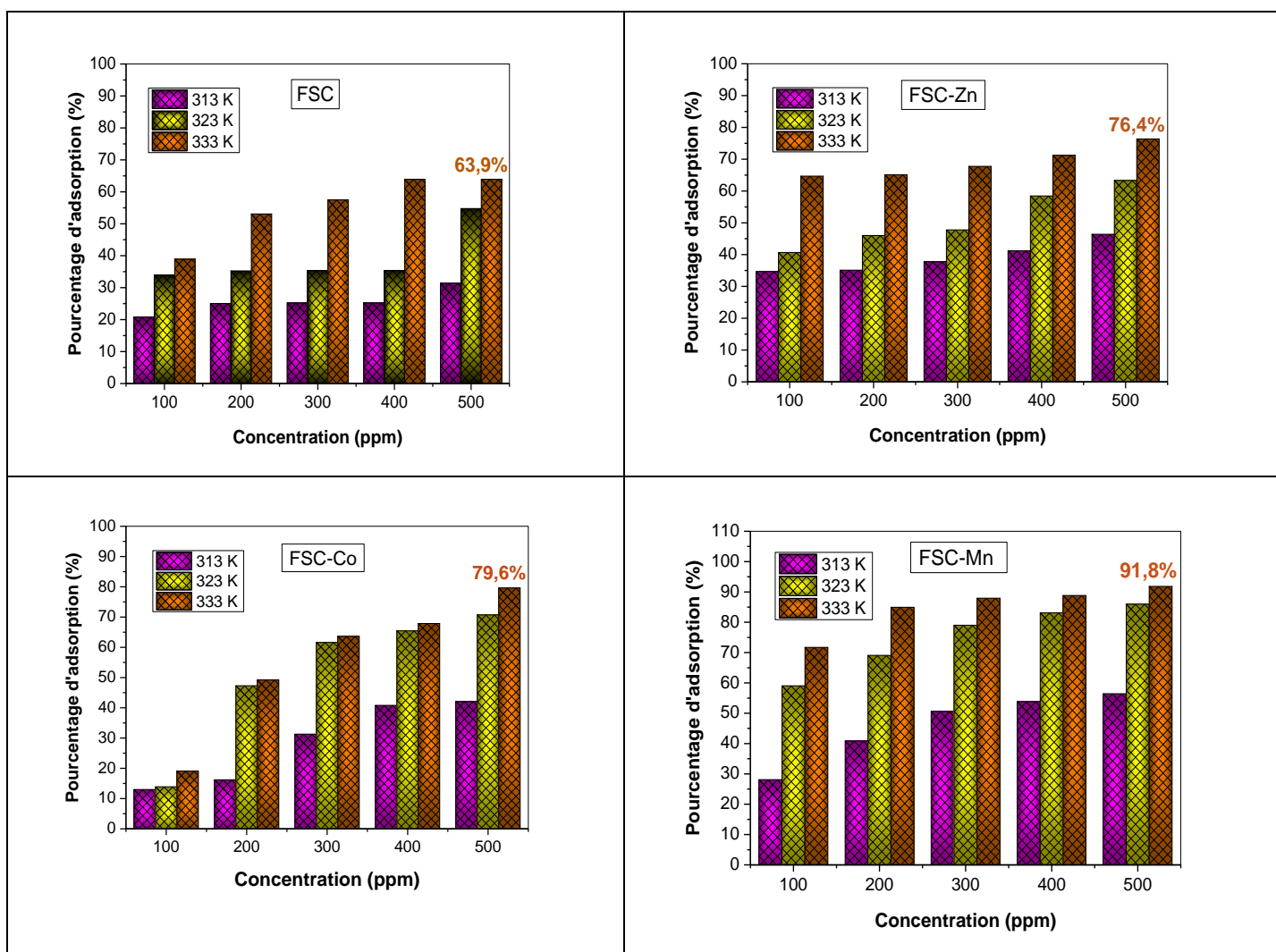


Figure III.17: L'influence de la température sur le pourcentage d'adsorption du ligand FSC et ses complexes métallique à surface d'acier au carbone XC38 immergés pendant 2 heures dans une solution de HCl à 1M.

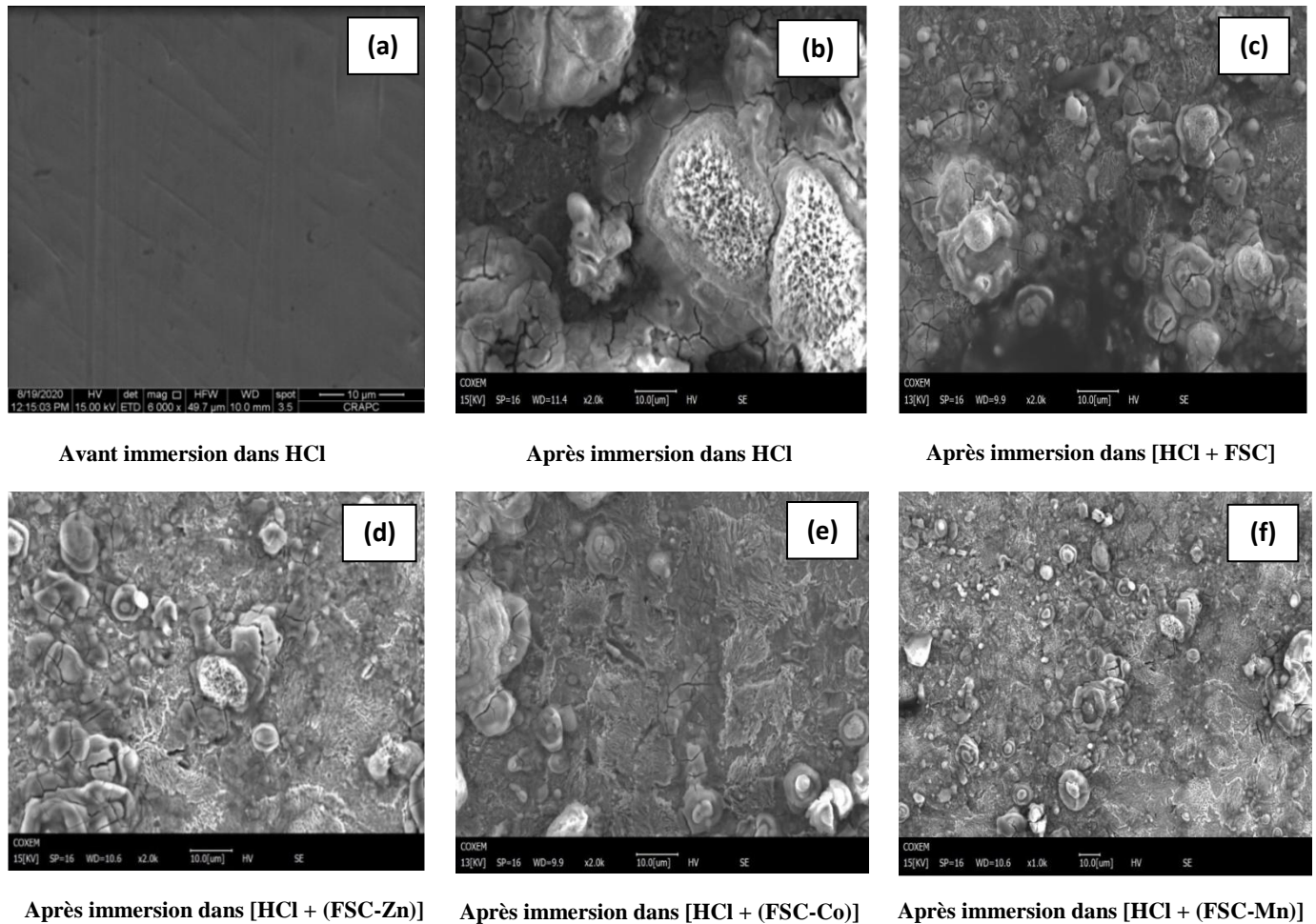
D'après les résultats d'adsorption, nous pouvons noter que, le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation des concentrations de chaque inhibiteur et l'effet de l'augmentation de la température provoque l'amélioration d'adsorption des composés testés sur la surface de l'acier au carbone XC38.

De plus, nous avons remarqué que le complexe de manganèse présente une adsorption nettement plus élevée que les autres composés pour tous les concentrations étudiées et à différentes températures. Ces résultats confirment les résultats obtenus pour la perte de masse à différentes températures.

III.3.3.1.4. Caractérisation de surface

III.3.3.1.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface de l'échantillon d'acier au carbone XC38 dans une solution de HCl à 1M en l'absence et en présence du ligand FSC et de ses complexes métalliques en concentration optimale (500 ppm) après 24 h d'immersion est présentée dans la **figure III.18**.



Avant immersion dans HCl

Après immersion dans HCl

Après immersion dans [HCl + FSC]

Après immersion dans [HCl + (FSC-Zn)]

Après immersion dans [HCl + (FSC-Co)]

Après immersion dans [HCl + (FSC-Mn)]

Figure III.18: Images MEB de la surface de l'acier au carbone; (a) avant immersion, (b) après immersion dans HCl et (c, d, e et f) après immersion dans une solution HCl à 1M en présence de 500 ppm du FSC et ses complexes métalliques.

D'après la **figure III.18**, nous remarquons que sur l'image (a), le XC38 utilisé dans cette étude contient à l'origine quelques piqûres et rayures, ces derniers sont le résultat d'un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface.

En plus, nous pouvons remarquer des dommages de corrosion importants à la surface de l'acier XC38 après 24h d'immersion dans HCl à 1M et en absence des inhibiteurs (**Figure III.18 (b)**).

Par contre, en présence des quatre inhibiteurs dans le milieu acide (**Figures III.18 (c-f)**), nous observons que la surface d'acier est moins corrodée, indiquant que les molécules de nos inhibiteurs ont créé des couches pour protéger le métal (**Figures III.18 (c-f)**) et les molécules de FSC et ses complexes se sont adsorbés sur la surface de l'acier au

carbone XC38, formant une couche protectrice entre ces inhibiteurs et l'orbitale d vacante du fer [35-37].

III.3.3.1.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus pour la surface de l'acier avant et après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en absence et en présence 500 ppm de FSC et ses complexes métalliques sont présentés dans la **figure III.19**.

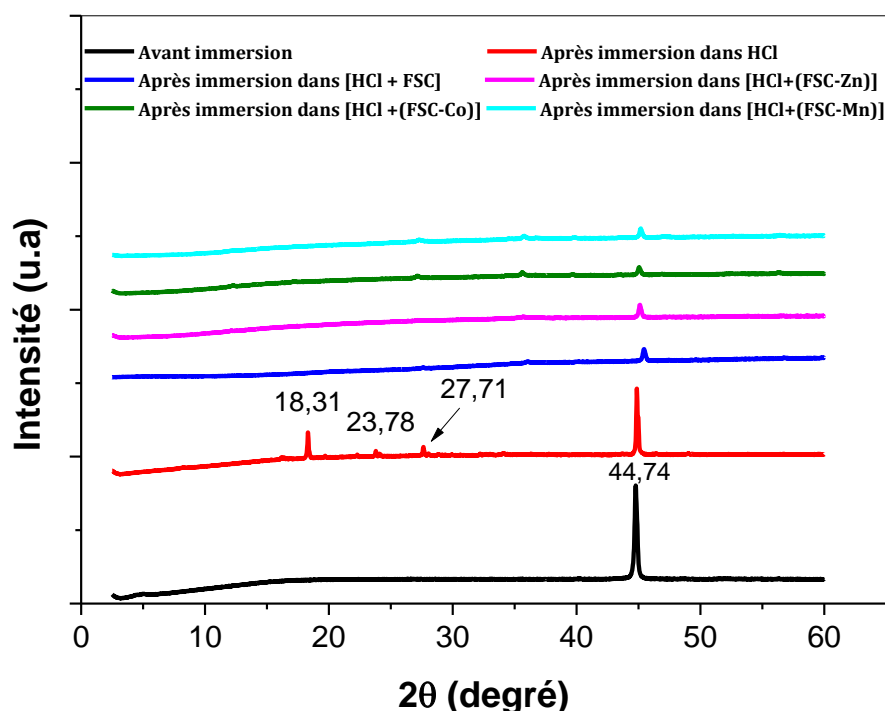


Figure III. 19: Diffractogrammes DRX de l'acier XC38 avant et après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en absence et en présence 500 ppm de FSC et ses complexes.

Selon la **figure III.19**, nous avons remarqué, que le spectre du métal nouvellement poli (avant immersion) présente un pic à 2θ de $44,74^\circ$, qui est lié à la structure cristalline du fer métallique. En plus, nous avons observé que, le spectre de l'acier XC38 après immersion HCl à 1M et en absence des inhibiteurs présente, un développement des oxydes de fer tels que Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et $FeOOH$, ils sont apparus à $2\theta = 18,31^\circ$, $23,78^\circ$ et $27,71^\circ$ [38, 39], ce qui a confirmé la corrosion de l'acier XC38.

Par contre, les spectres DRX de l'acier au carbone immergé dans une solution HCl à 1M contenant 500 ppm des inhibiteurs, présentent un seul pic à $2\theta = 45,52^\circ$, qui est typique du fer [40]. L'absence de pics d'oxyde de fer s'explique par l'adsorption de nos

composés (FSC et ses complexes) sur la surface de l'acier XC38, entraînant la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier XC38 [41, 42].

III.3.3.1.5. Etude théorique par des calculs de la chimie quantique

III.3.3.1.5.1. Calculs quantiques

La **figure III.20** présente les structures optimisées des complexes des métaux de transition FSC-Métal et de la surface de Fe_{20} avec des distances atome-atome données (en Å) pour quelques sites importants.

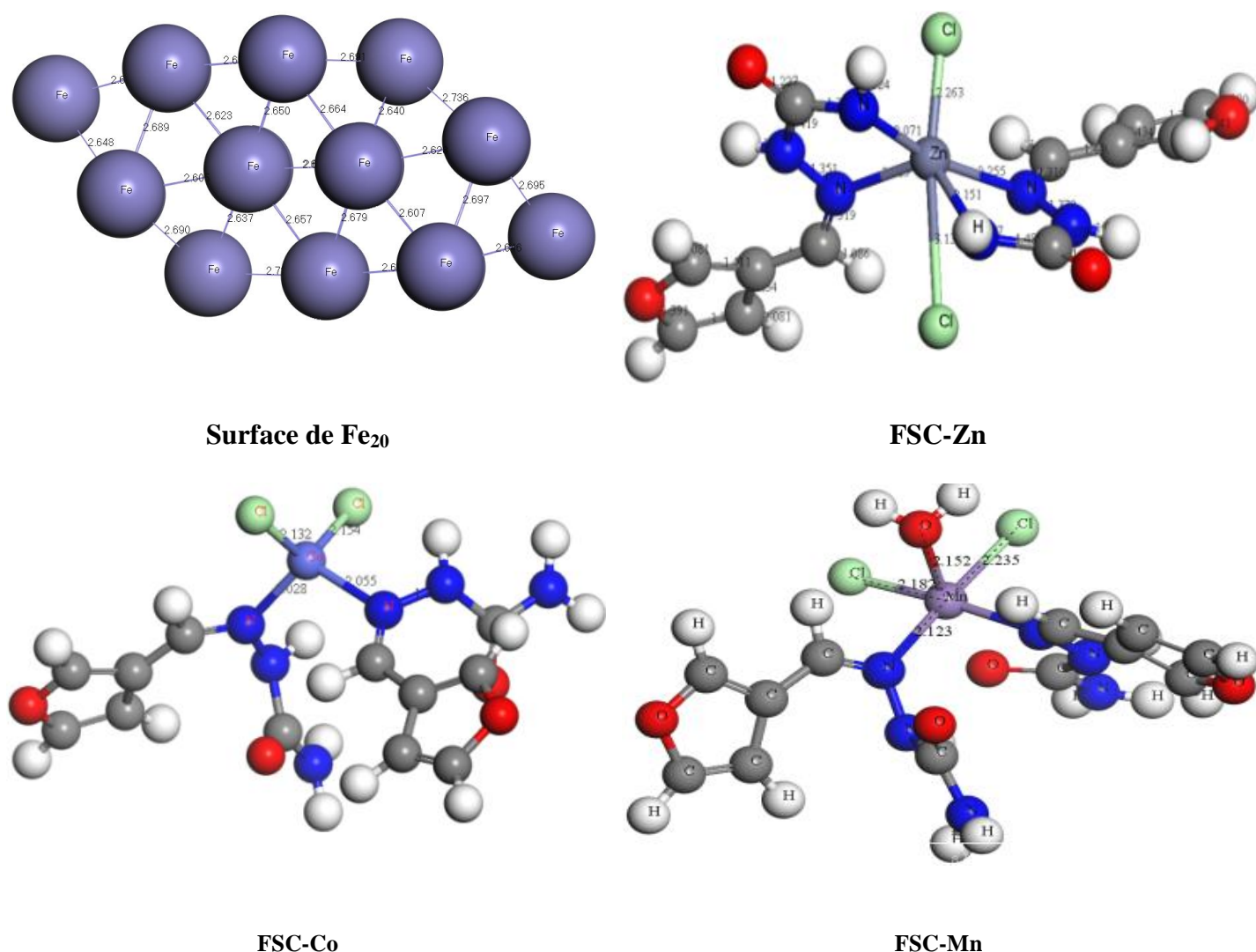


Figure III.20: Structures optimisées des complexes métalliques FSC-Métal et de la surface de Fe_{20} (la longueur de liaison est en Å).

Le **tableau III.9** présente les énergies orbitales mesurées avec l'écart énergétique $\Delta E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (**Gap**) ainsi que d'autres descripteurs chimiques, à savoir le

potentiel chimique (μ), la dureté globale (η) et l'indice d'électrophilie (ω) pour le ligand FSC avec ses complexes métalliques et du Cluster de Fe₂₀.

Tableau III.9: Descripteurs de réactivité globale du ligand FSC avec ses complexes métalliques et du cluster de Fe₂₀.

Isomère	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	Gap (eV)	χ	η	ω	AN
Fe ₂₀	-4,423	-4,409	0,014	4,416	0,007	1392,933	0,000
FSC	-5,094	-2,258	2,836	3,676	1,418	4,765	0,285
FSC-Zn	-5,753	-3,157	2,596	4,455	1,298	7,645	-0,812
FSC-Co	-4,936	-3,305	1,631	4,121	0,816	10,410	7,776
FSC- Mn	-4,292	-3,937	0,355	4,115	0,178	47,688	0,183

La valeur du gap énergétique est un paramètre important car elle est fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vis-à-vis de l'adsorption sur la surface du métal.

Lorsque la valeur du **Gap** diminue, la réactivité de la molécule augmente et donc l'efficacité de l'inhibitrice augmente [43, 44]. Des valeurs plus faibles de la Gap rendront une bonne activité d'inhibition puisque l'énergie nécessaire pour retirer un électron de l'orbitale la plus occupée (HOMO) sera faible [45]. Une molécule avec une faible valeur de **Gap** est plus polarisable et généralement associée à une activité chimique élevée, une faible stabilité cinétique est appelée molécule molle [46]. Les composés organiques sont connus comme d'excellents inhibiteurs de corrosion qui offrent des électrons aux orbitales inoccupées d'un métal et acceptent les électrons libres d'un métal [47, 48].

Selon le **tableau III.9**, le ligand FSC est l'inhibiteur le moins réactif, avec un Gap de 3,239eV, par rapport aux complexes métalliques étudiés. Avec un **Gap** de 1,875eV, le FSC-Mn s'est avéré être le composé le plus réactif des autres complexes. Cette découverte démontre que le FSC est la molécule la plus stable du système. Le Cluster de Fe₂₀ était le plus réactif en raison de son petit **Gap** et de sa faible dureté (η).

Selon le principe de l'écart énergétique minimum, l'ordre d'efficacité d'inhibitrice des inhibiteurs étudiés est le suivant : [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] > [FSC] contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M.

Parr et al [9] ont développé l'indice global d'électrophilie (ω) basé sur les propriétés thermodynamiques ils calculent le déplacement bénéfique de l'énergie lorsqu'un système chimique atteint la saturation en ajoutant des électrons. La perte d'énergie est causée par le flux d'électrons du donneur (HOMO) vers l'accepteur (LUMO) dans les molécules.

Si deux systèmes, des atomes métalliques comme Fe et une molécule de FSC, FSC-Zn, FSC-Co ou FSC-Mn comme inhibiteurs, sont mis en contact, les électrons vont circuler de l'électronégativité inférieure des inhibiteurs FSC ou FSC-Mn vers la valeur supérieure de (X_{Fe}) pour le fer, mais vont circuler dans le sens inverse pour les deux autres inhibiteurs, FSC-Zn et FSC-Co. Ce flux d'électrons continuera jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient équilibrés.

La fraction d'électron transférée (ΔN) joue un rôle majeur dans la prédiction de la capacité d'interaction des molécules inhibitrices avec la surface métallique. Les valeurs de ΔN calculées dans le **tableau III.9** indiquent que l'efficacité inhibitrice du FSC et ses complexes métalliques due au don d'électrons est assez élevée vers les atomes de fer.

La valeur la plus élevée de $E_{HOMO} = -4,292$ eV et la valeur la plus basse de E_{LUMO} est $-3,937$ eV de FSC-Mn indique sa meilleure efficacité inhibitrice. Il a également été découvert que les inhibiteurs ne donnent pas seulement des électrons à l'orbitale d inoccupée du métal, mais peuvent également en accepter des électrons, ce qui conduit à la formation d'une liaison de rétrodonation (rétroaction). Par conséquent, la tendance à la formation d'une liaison de rétrodonation dépendrait de la valeur de E_{LUMO} . Plus la valeur de E_{LUMO} est faible, plus l'acceptation des électrons de l'orbitale d du métal est facile [47, 48]. Le complexe FSC- Mn a l'énergie la plus faible avec $-3,937$ eV. $\Delta E_{rétrodonation} = -\eta/4$, où les valeurs calculées sont proportionnelles à la dureté globale. Ceci implique que $\eta > 0$ pour les quatre molécules, $\Delta E_{rétrodonation} < 0$. Le transfert de charge vers une molécule, suivi de la rétrodonation de la molécule est énergétiquement favorable.

Ainsi, il est possible de comparer la stabilisation de molécules inhibitrices dans ce contexte ; parce qu'il y aura une interaction avec le même métal, on s'attend à ce qu'elle diminue avec l'augmentation de la dureté qui est énumérée dans l'ordre suivant :

[FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] > [FSC], ce qui implique que le don en retour est préféré pour que FSC-Mn soit l'inhibiteur le plus efficace [49].

La **figure III.21** présente les orbitales frontières HOMO et LUMO du ligand FSC avec ses complexes métalliques et de la surface de Fe_{20} .

D'après la **Figure III.21**, le HOMO s'est avéré être situé sur les atomes à double liaison (C = C et C = N) pour le FSC et le FSC-Zn mais principalement situé au voisinage

du métal dans les complexes FSC- Mn et FSC-Co. Le LUMO était principalement positionné sur les carbones du furaldéhyde pour les molécules FSC, FSC-Co et FSC-Zn, mais sur l'atome métallique, H₂O et C=O (carbazonne) pour le complexe FSC-Mn. Le faible niveau d'énergie LUMO des molécules étudiées montre que la forte affinité électronique est facile à réduire.

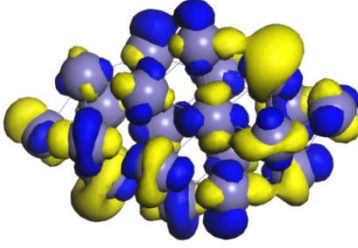
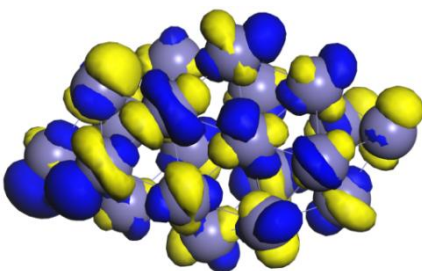
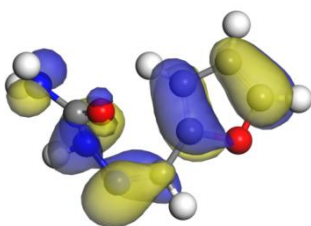
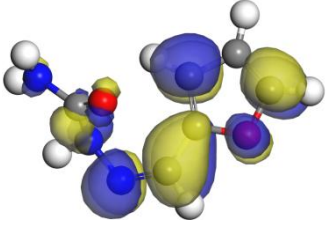
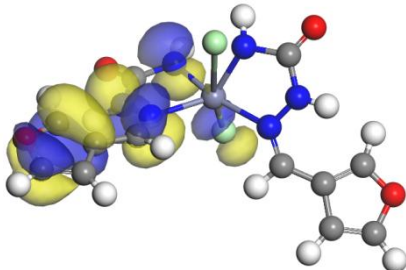
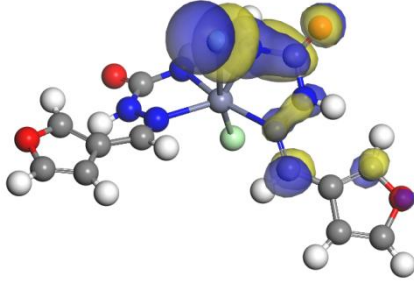
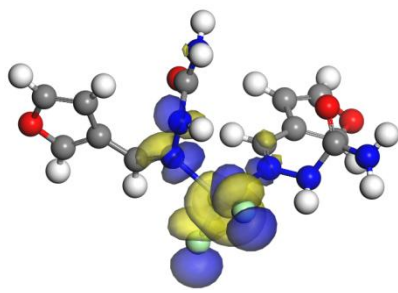
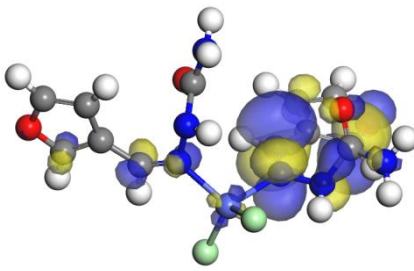
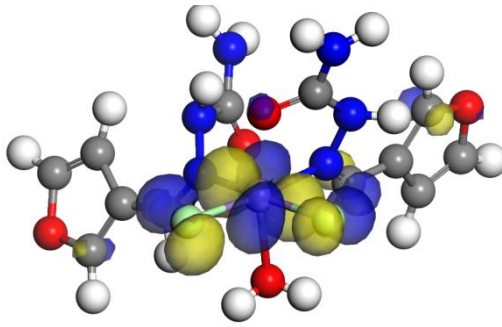
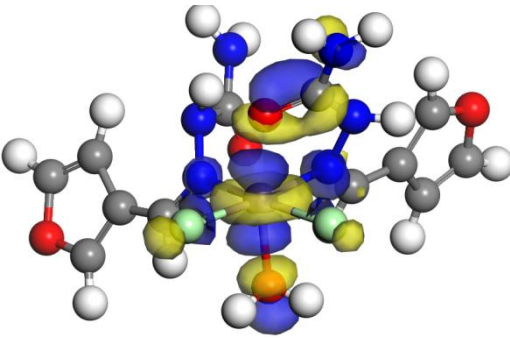
Molécule	HOMO	LUMO
Surface de Fe ₂₀		
FSC		
FSC-Zn		
FSC-Co		
FSC-Mn		

Figure III.21: Orbitales frontières HOMO-LUMO du ligand FSC avec ses complexes métalliques et de la surface de Fe₂₀.

Des liaisons Fe-O ou Fe-N se forment lorsque le ligand FSC ou ses complexes métalliques interagissent avec la surface de Fe₂₀ (voir tableau III.10 et figure III.22).

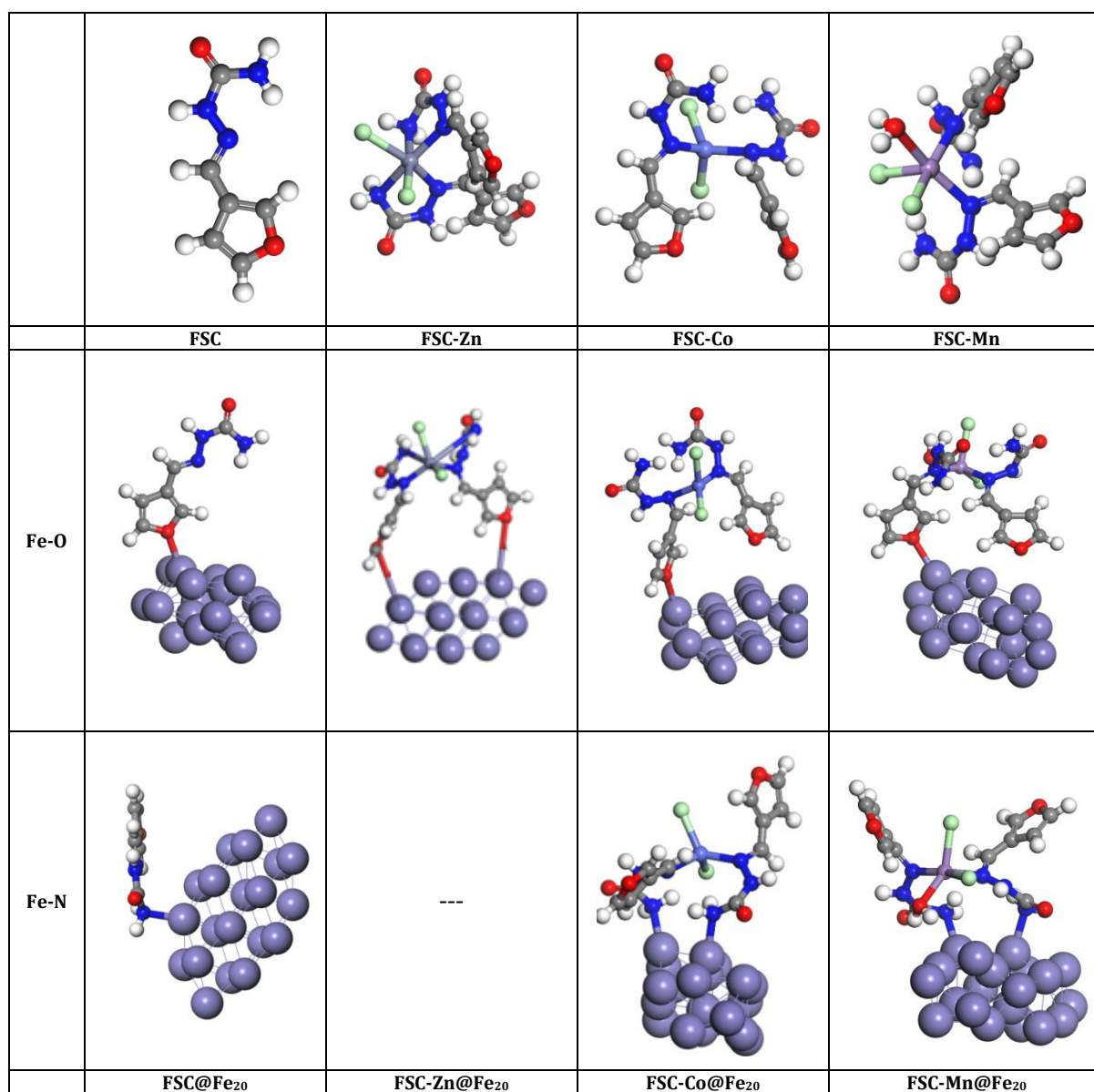


Figure III.22: Liaisons Fe-O et Fe-N former entre du ligand FSC et ses complexes métalliques avec la surface de Fe₂₀.

Tableau III.10: Caractéristiques des conformations d'adsorption du ligand FSC et ses complexes.

Système	Liaison	Longueur de liaison (Å)	Énergie totale (Ha)
FSC@Fe ₂₀	Fe-O	2,3430	-3420,0369
	Fe-N	2,2280	-3420,0526
FSC-Zn@Fe ₂₀	Fe-O	4,1550	-5143,2093
	Fe-N	-	-
FSC-Co@Fe ₂₀	Fe-O	2,5260	-5055,5611
	Fe-N	2,2020	-5055,5699
FSC-Mn@Fe ₂₀	Fe-O	2,4800	-5086,9353
	Fe-N	2,2950	-5086,9710

Selon les résultats du **tableau III.10**, nous avons remarqué que, les longueurs de liaison entre le fer et l'azote (Fe-N) sont plus courtes que les longueurs de liaison entre le fer et l'oxygène (Fe-O). Par exemple, pour FSC-Mn@Fe₂₀ la longueur de la liaison Fe-N est de 2,295 Å au lieu de 2,480 Å pour Fe-O, indiquant une liaison Fe-N plus forte. Les énergies totales de toutes les molécules interagissant avec la surface de Fe₂₀ étaient comparables dans les deux situations (**tableau III.10**). Le FSC-Zn ne peut se lier au Fe₂₀ que par l'oxygène (Fe-O), qui a une très faible longueur de liaison de 4,155Å, ce qui explique, la faiblesse de cet inhibiteur en termes d'activité inhibitrice par rapport aux autres complexes. Ainsi que, l'incapacité de l'inhibiteur à former des liaisons Fe-N avec la surface du fer réduit encore ses chances de se fixer au fer, ce qui en fait le complexe le moins attaché à la surface métallique à protéger contre la corrosion.

III.3.3.1.5.2. Simulation de Monte Carlo (SMC)

Finalement, nous avons utilisé une autre méthode de simulation celle de **Monte Carlo** de l'adsorption des différents complexes sur une surface de fer (110), les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau III.11**.

La valeur de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) peut être utilisée pour déterminer la stabilité du système d'adsorption. Les valeurs absolues les plus élevées de l'énergie d'adsorption sont associées à des interactions inhibiteur-Fe(110) plus puissantes et à une plus grande efficacité inhibitrice contre la corrosion.

Tableau III.11: Energies d'adsorption (kcal/mol) des complexes FSC-M sur le plan Fe(110) : M=Zn, Co et Mn.

Complexe	Énergie totale	Énergie d'adsorption	Énergie d'adsorption optimisée	Énergie de déformation	FSC-M: dE_{ad}/dN_i	HCl: dE_{ad}/dN_i
FSC-Zn	311,456	-885,929	-16,289	-869,640	-875,710	-1,136
FSC-Co	84,930	-695,942	-13,841	-682,101	-684,824	-0,728
FSC-Mn	67,023	-1068,656	-16,721	-1051,935	-1058,244	-1,180

Les résultats de cette méthode (SMC) indiquent que le complexe FSC-Mn est le meilleur complexe, interagissant activement avec la surface du fer et possédant une énergie d'adsorption d'environ -1068,656 kcal/mol. De plus, nous constatons que les deux autres complexes sont significativement en retard par rapport au FSC-Mn en termes d'énergies d'adsorption.

Le descripteur dE_{ad}/dN_i rapporte l'énergie de la configuration substrat-adsorbat où l'un des composants de l'adsorbat a été éliminé. Il est évident qu'il est plus facile d'éliminer les molécules de HCl (-0,728 kcal/mol à -1,180 kcal/mol) à la surface de l'acier que d'éliminer les molécules de complexes métalliques. Cela pourrait indiquer que des complexes métalliques remplaceront probablement les molécules de HCl à la surface du fer, ce qui pourrait conduire à la formation d'une couche stable pouvant protéger la surface de l'acier contre la corrosion dans un milieu acide.

Selon le principe des valeurs absolues plus élevées de l'énergie d'adsorption, l'ordre d'efficacité inhibitrice des complexes étudiés est le suivant : [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M.

III.3.3.1.6. Mécanisme d'inhibition du ligand FSC et ses complexes

III.3.3.1.6.1. Protonation des inhibiteurs

La présence du milieu acide HCl, permet la protonation de la fonction amine du ligand et des trois complexes métalliques, majoritairement au niveau de l'atome d'azote primaire (**Figure III.23**).

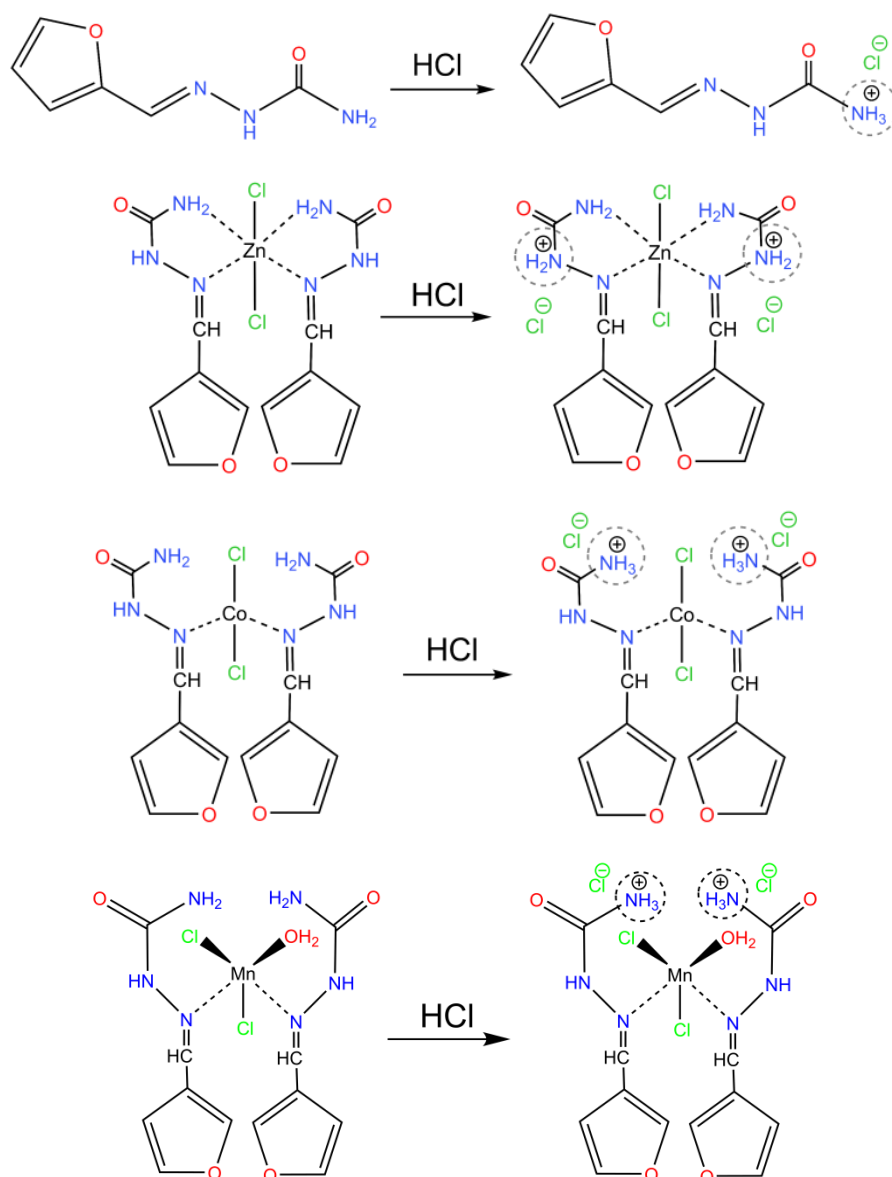


Figure III.23: Mécanisme de protonation du ligand FSC et ses complexes métalliques dans un milieu acide (HCl à 1M).

III.3.3.1.6.2. Adsorption des inhibiteurs

Nous avons élaboré une approche simple pour expliquer le mécanisme des réactions du ligand FSC et ses complexes de métaux de transition avec la surface de l'acier au carbone XC38, ces composés sont chargés positivement en solution HCl ; les interactions des inhibiteurs organiques avec la surface métallique impliquent des interactions donneur-accepteur (**figure III.24**).

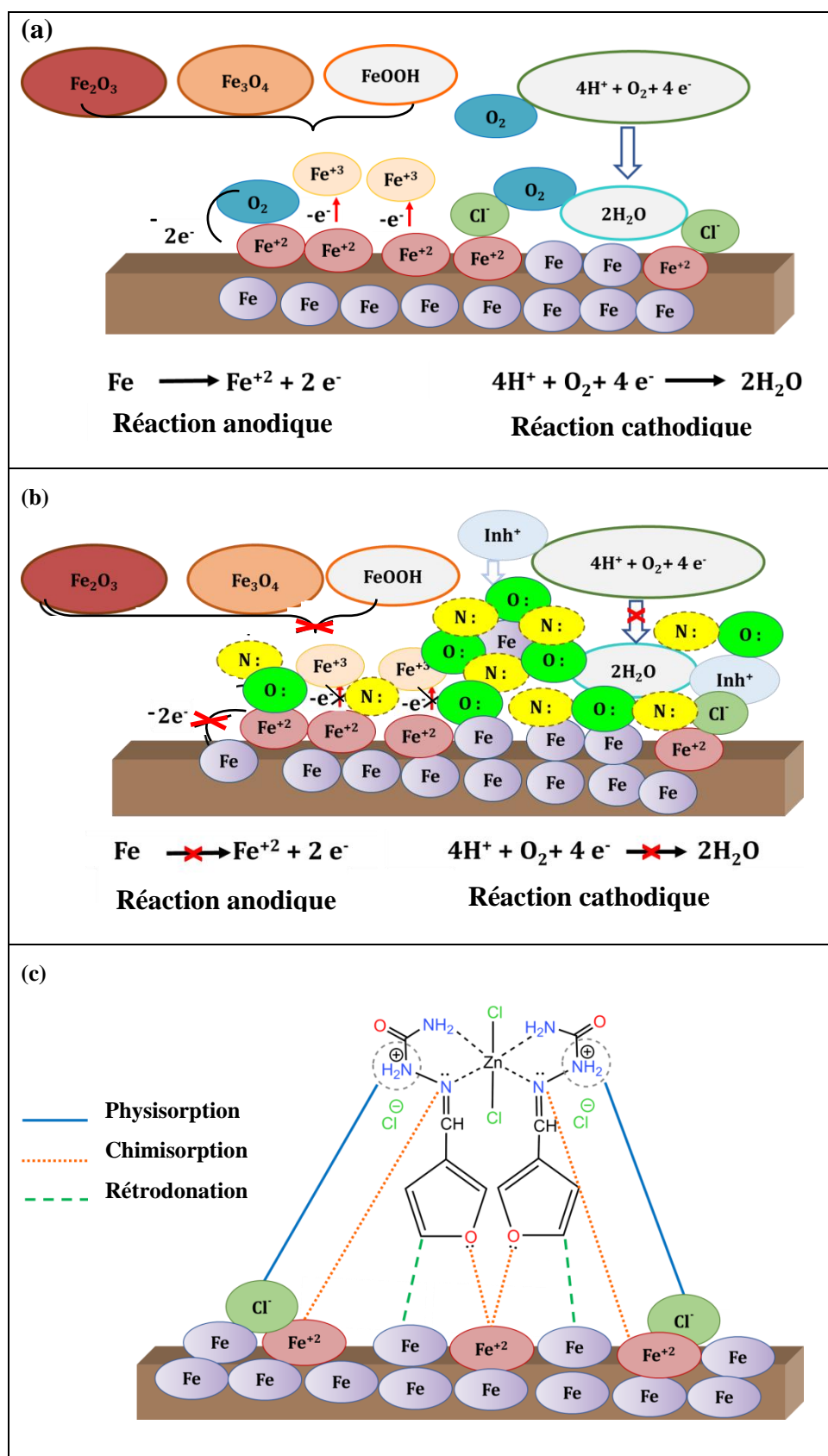


Figure III.24: Mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone XC38 dans une solution de HCl à 1M; (a) Sans inhibiteurs, (b) Avec [inhibiteur]⁺ et (c) Avec [FSC-Zn]⁺.

D'après la théorie, l'oxygène et l'azote sont les centres actifs où l'adsorption de l'inhibiteur est sur la surface métallique, puisque ces atomes chargés négativement peuvent rapidement donner des électrons aux orbitales électroniques vides du métal et parce que l'atome d'oxygène est fortement chargé négativement que l'atome d'azote, il a plus de capacité de se lier aux surfaces métalliques et peut également être adsorbé facilement [52].

Nous pouvons proposer le mécanisme d'adsorption du ligand FSC et de ses complexes métalliques sur la surface de l'acier au carbone XC38 en milieu acide (HCl à 1M) illustré dans la **figure III.24**.

L'acier au carbone subit une oxydation rapide en raison de l'environnement agressif (HCl 1 à M) qui rend la surface métallique chargée positivement, ce qui favorise la fixation d'ions chlorure chargés négativement qui conduit à formation d'une surface métallique de charge négative (**Figure III.24 (a)**).

De plus, en présence d'une solution de HCl, les molécules inhibitrices sont sensibles à la protonation [53]. Cela suggère que les ions Cl^- préadsorbés attireront les molécules inhibitrices protonées dans un premier temps par des forces électrostatiques attractives (adsorption physique) [54]. Cette première étape est relativement rapide (**Figure III.24 (b)**).

La chimisorption se produit à travers les paires isolées d'électrons d'oxygène et d'azote et les doubles liaisons conjuguées. Ce mécanisme d'inhibition implique deux types d'interaction, le transfert d'électrons des sites actifs de l'inhibiteur vers l'orbitale d vacante du fer et la rétro-donation des paires d'électrons isolées de l'orbitale d du fer vers l'électron déficient dans la liaison $\text{C}=\text{C}$ (**Figure III.24 (c)**) [55].

Nos études expérimentales et théoriques démontrent que, la chimisorption est le mécanisme d'adsorption prédominant, mais il ne peut être exclu que si une faible physisorption puisse avoir lieu.

Par conséquent, on peut s'attendre à ce que l'adsorption du ligand FSC et ses complexes métalliques sur la surface métallique de l'acier au carbone XC38 dans une solution acide agressive (HCl 1 à M) se produise par trois types de phénomènes : physisorption, chimisorption et rétrodonation.

En raison de la taille moléculaire des inhibiteurs, la plus grosse molécule est celle qui recouvre la plus grande surface métallique, nous pouvons classer nos composés étudiés selon l'ordre d'efficacité d'inhibitrice comme suit : $[\text{FSC-Mn}] > [\text{FSC-Co}] > [\text{FSC-Zn}] > [\text{FSC}]$.

III.3.3.2. Application du ligand FSC comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution H_2SO_4 à 0,5M

Pour réaliser cette partie, nous avons fait appel aux méthodes électrochimiques, à savoir des mesures de potentiel de circuit ouvert, le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de cet inhibiteur, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution (E_a° , ΔH_a° , ΔS_a° , K_{ads} , ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}°) à partir des mesures gravimétriques.

III.3.3.2.1. Mesures électrochimiques

III.3.3.2.1.1. Mesures du potentiel de circuit ouvert (OCP)

La **figure III.25** présente le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier XC38 avec et sans l'inhibiteur FSC dans une solution corrosive de 0,5 M H_2SO_4 pendant 60 minutes pour toutes les mesures OCP, pour l'obtention d'un résultat OCP stable.

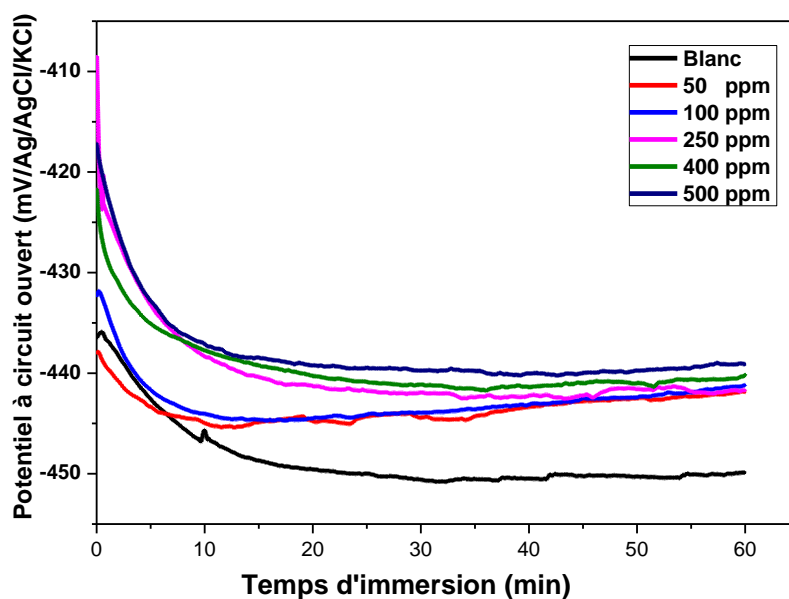


Figure III.25: Suivi du potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'acier XC38 à différentes concentrations de FSC dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M.

La **figure III.25** montre qu'après immersion, tous les systèmes se stabilisent rapidement et leurs potentiels atteignent un état d'équilibre après 15 à 30 minutes. Au fur et à mesure que la concentration de FSC augmente, l'OCP évolue vers des valeurs plus positives, cela implique que l'inhibiteur a un effet dissuasif sur les processus corrosifs qui

produisent à la surface du métal dans une solution d'acide sulfurique (oxydation du fer et réduction des ions hydrogène) [56, 57]. Ceci est cohérent avec les découvertes antérieures concernant l'augmentation de l'énergie d'activation de la corrosion lorsque l'inhibiteur est présent. Le changement positif de l'OCP pourrait être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur FSC sur la surface métallique et la diminution de la quantité d'acier exposée à la solution corrosive [58].

III.3.3.2.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

La **figure III.26** illustre les courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) pour l'acier XC38 dans une solution d'acide sulfurique en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur FSC.

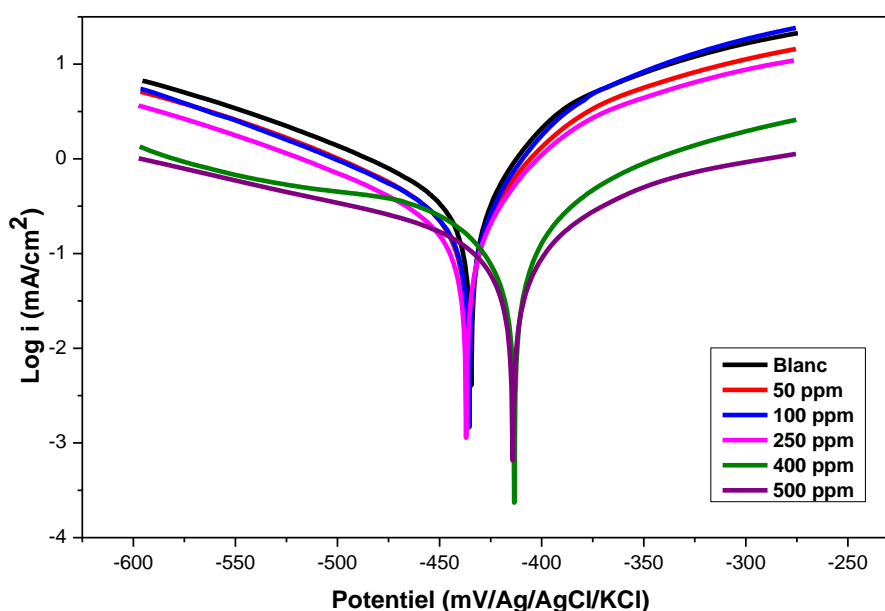


Figure III.26: Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M avec différentes concentrations de FSC.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les densités du courant de corrosion (I_{corr}), les paramètres cinétiques de corrosion (β_a , β_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel) et l'efficacité inhibitrice ($E(\%)$) obtenue à partir de l'équation (III.4) et l'équation (III.5) sont énumérés dans le **tableau III.12**.

Tableau III.12: Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.

Parameter	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mAcm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	β_a (mVdec ⁻¹)	β_c (mVdec ⁻¹)	E_{icorr} (%)	E_{Rp} (%)
Blanc	-428,9	0,695	29,2	129	151,7	-	-
50 ppm	-435,7	0,516	40,96	88,5	127,1	25,76	28,71
100 ppm	-435,6	0,415	45,04	87,2	130,8	40,22	35,16
250 ppm	-436,9	0,27	72,53	96,7	139,6	61,15	59,74
400 ppm	-413,8	0,19	105,8	81,6	300,0	72,66	72,40
500 ppm	-414,1	0,123	170	273,6	583,6	82,26	82,82

Selon les résultats du **tableau III.12**, lorsque la concentration d'inhibiteur augmente de 50 à 500 ppm, I_{corr} diminue de 0,695 à 0,123 mA.cm⁻². D'une part, la résistance de polarisation augmente avec augmentation de la concentration de FSC. D'autre part, la résistance de polarisation augmente avec la concentration de FSC, R_p étant 5,8 fois plus élevé à 500 ppm de FSC par rapport à la solution sans inhibiteur. L'adsorption du FSC protège l'acier XC38 contre la corrosion dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M, ce qui traduit une efficacité inhibitrice d'environ **82 % à 500 ppm** d'inhibiteur [59, 60].

Le **tableau III.12** montre aussi que, le changement le plus significatif des valeurs de E_{corr} est de 23,1 mV, bien inférieur à ± 85 mV lorsque l'on compare les systèmes inhibés et non inhibés. Cela indique que FSC a influencé à la fois les processus anodiques et cathodiques, ce qui permet de dire que cette base de Schiff (FSC) est un inhibiteur mixte (anodique/cathodique) [61, 62]. De plus, l'adsorption de FSC a entraîné une modification mineure des pentes de Tafel anodiques (β_a) et cathodiques (β_c), confirmant que FSC contrôle les réactions aux électrodes anodiques et cathodiques [63].

Ces résultats confirment que le FSC interagit avec la surface de l'acier XC38 dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M par : le blocage des sites actifs et l'amélioration de la résistance de corrosion du métal [64, 65].

III.3.3.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures d'impédance électrochimique qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme de Nyquist (**Figure III.27**).

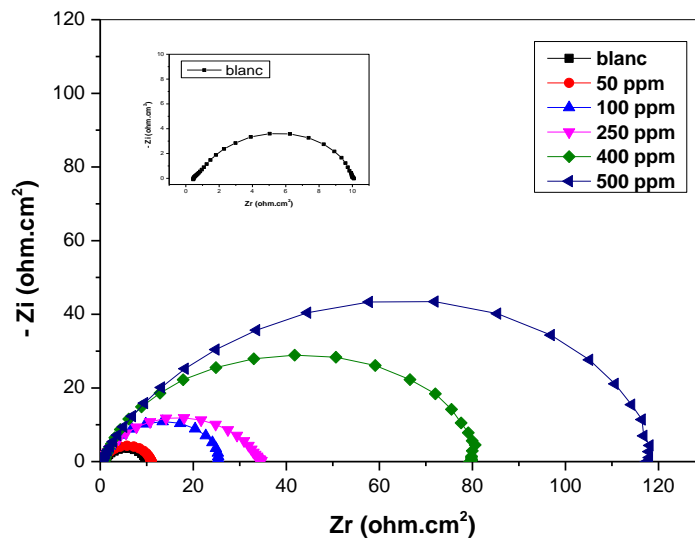


Figure III.27: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC38 dans une solution H₂SO₄ à 0,5 M avec différentes concentration de FSC.

Les diagrammes de Nyquist sont presque similaires dans tous les cas et sont caractérisés par une seule boucle capacitive incomplète qui propose que la dissolution du métal soit principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [66, 67]. La taille de ces demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de FSC en améliorant la résistance à la corrosion de l'acier XC38 et en diminuant la vitesse de corrosion [68, 69]. La **Figure III.28** représente le circuit électrique équivalent correspondant aux données EIS. L'élément à phase constante (CPE) remplace la capacité à double couche dans les tracés de Nyquist.

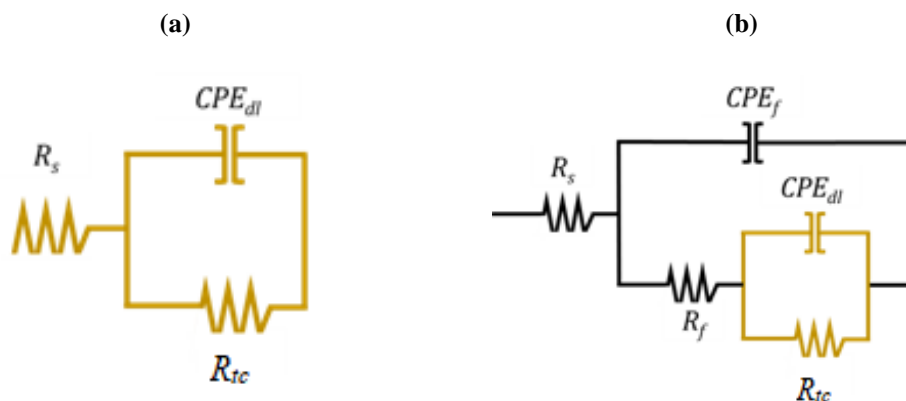


Figure III.28: Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte, (a) Solution sans inhibiteur (blanc) et (b) Solutions contenant de FSC.

Avec : R_s , R_{ct} , R_f , CPE_{dl} et CPE_f (Figure III.28 (a) et Figure III.28 (b)) représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge, résistance du film des molécules d'inhibiteur adsorbées, l'élément à phase constante de la double couche et l'élément à phase constante de la couche du film.

III.3.3.2. Mesure gravimétrique

III.3.3.2.1. Effet de la concentration

Dans une solution de H_2SO_4 à 0,5M et à la température ambiante nous avons réalisé des mesures gravimétriques sur l'acier au carbone XC38 pendant 48 heures en absence et en présence de notre inhibiteur FSC (concentrations allant de 25 à 500 ppm).

La figure III.29 montre que, FSC est un inhibiteur efficace contre la corrosion nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue et l'efficacité inhibitrice augmente en fonction de l'augmentation des concentrations de FSC jusqu'à une valeur maximale de **92%** pour une concentration d'environ **500 ppm**. Ce comportement pourrait être attribué à l'adsorption de ce composé à la surface l'acier au carbone [70, 71].

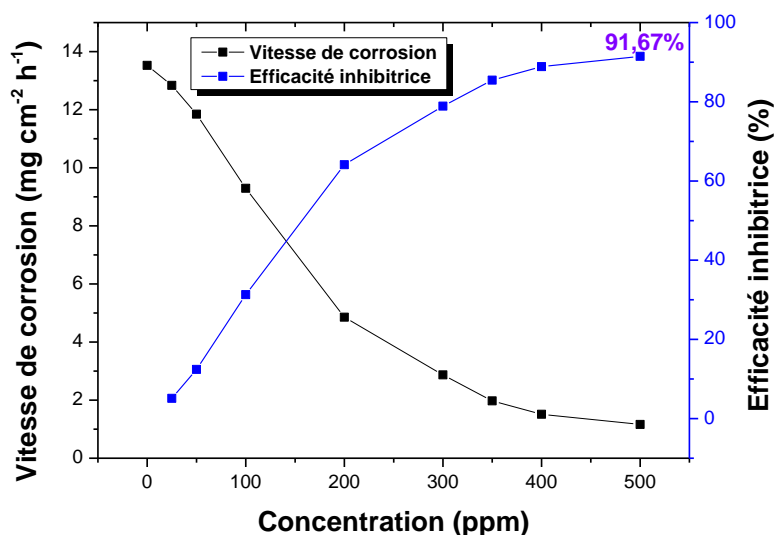


Figure III.29: Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour les échantillons d'acier XC38 en fonction des concentrations de FSC après 48 heures d'immersion dans une solution H_2SO_4 à 0,5M.

III.3.3.2.2. Effet de la température

III.3.3.2.2.1. Paramètres de corrosion

Les figures III.30 (a) et III.30 (b) montrent que, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour des échantillons de XC38 immergés respectivement pendant 2 heures dans une solution H_2SO_4 à 0,5M et à différentes températures ; 303, 313 et 323 K.

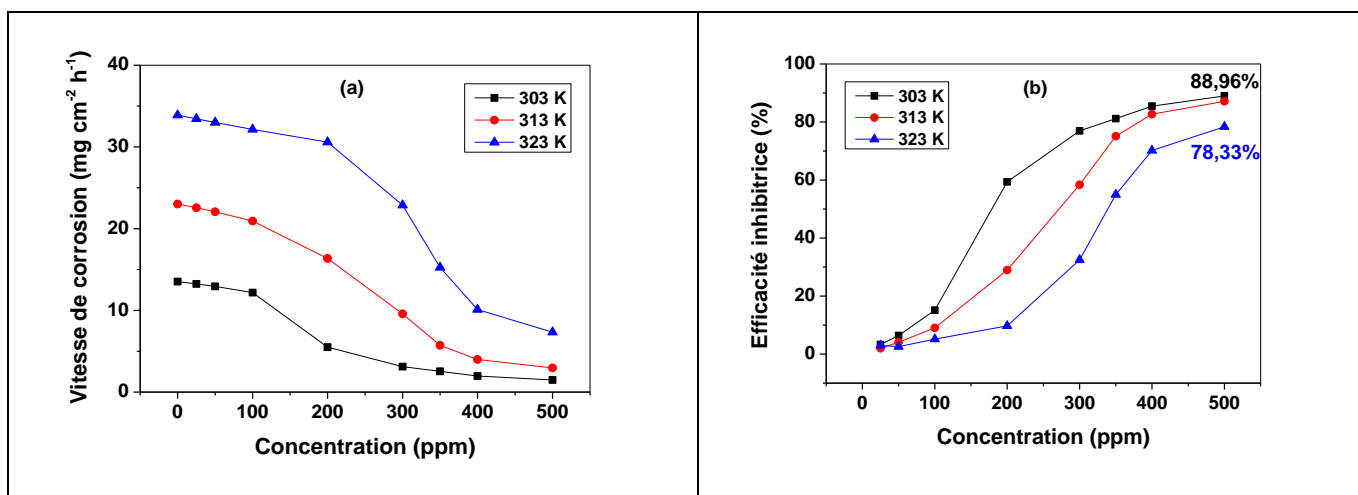


Figure III.30: Influence de la concentration de FSC à différentes températures sur : (a) la vitesse de corrosion et (b) l'efficacité inhibitrice.

La figure III.30 (a) montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des FSC. Par contre elle augmente avec l'élévation de la température.

La figure III.30 (b) représente la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température, dans cette figure nous remarquons que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale égale **88,96 %** à une température égale à **303 K**. Par ailleurs, l'élévation de la température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice qui atteint **78,33 %** à une température égale **323 K** pour une concentration de **500 ppm**. Cela est dû à la désorption de FSC ou plus probablement, à la dégradation thermique de la structure FSC à des températures élevées. Cela suggère que, les molécules de FSC sont physisorbées à la surface de l'acier XC38 [72, 73].

III.3.3.2.2.2. Paramètres thermodynamiques d'activation

Les équations d'Arrhenius et d'état de transition peuvent déduire des paramètres énergétiques et thermodynamiques essentiels tout en expliquant l'influence de la température sur les résultats de corrosion. L'équation d'Arrhenius, en particulier, permet de calculer l'énergie standard d'activation (E_a°) du processus de corrosion [74] :

$$V_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.11})$$

Où ;

V_{corr} : Vitesse de corrosion ;

A : Constante d'Arrhenius ;

E_a° : Energiestandard d'activation ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue.

Les paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie standard d'activation ΔH_a° et l'entropie standard d'activation ΔS_a° ont été calculés à l'aide de l'équation d'état de transition [75].

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.12})$$

Où ; h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro.

La variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + (\Delta S_a^\circ/R)]$

Le **tableau III.13** présente les valeurs des énergies d'activation pour XC38 déterminées à partir des données d'ajustement de la vitesse de corrosion aux versions linéarisées de l'équation **III.11** (voir **figure III.31**) et l'équation **III.12** (voir **figure III.32**). Les données ont été obtenues à différentes concentration de notre inhibiteur FSC en milieu d'acide sulfurique.

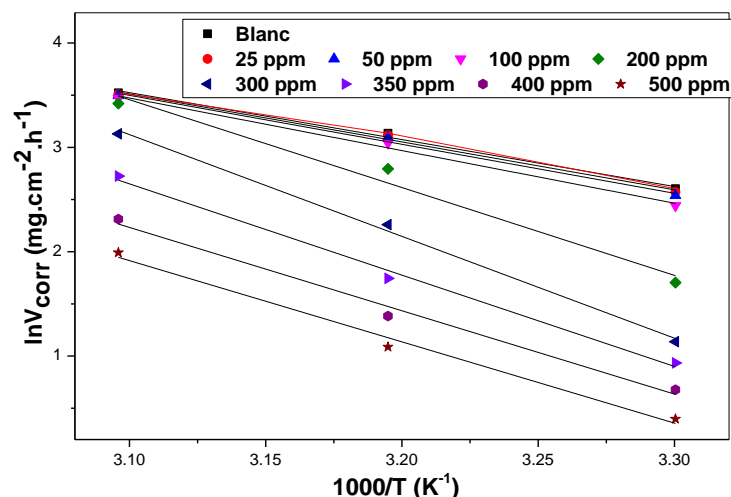


Figure III.31: Droites d'Arrhenius pour l'acier XC38 dans une solution H₂SO₄ à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.

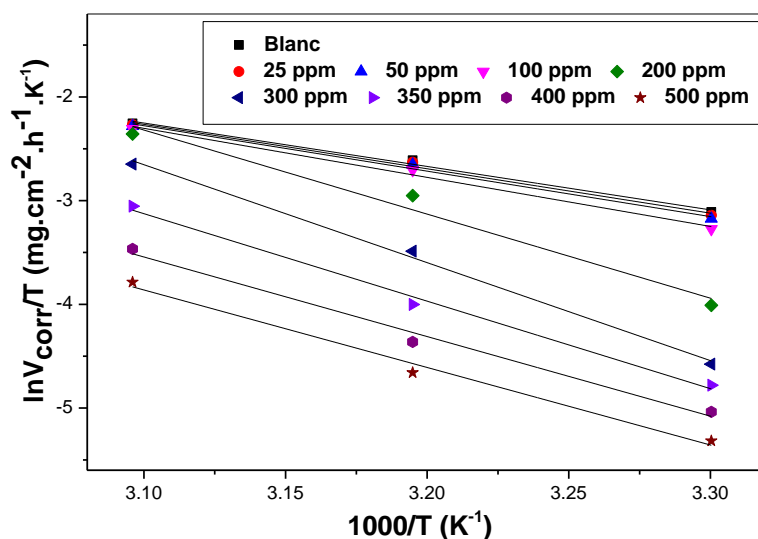


Figure III. 32: Variation de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 en H₂SO₄ à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.

Tableau III.13: Paramètres d'activation pour l'acier XC38 en H₂SO₄ à 0.5 M en absence et en présence de différentes concentrations de FSC.

C(ppm)	E_a° (kJmol ⁻¹)	ΔH_a° (kJmol ⁻¹)	ΔS_a° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	37,413	34,810	-174,268
25 ppm	38,202	35,600	-171,915
50 ppm	39,034	36,431	-169,445
100 ppm	41,927	39,333	-160,674
200 ppm	70,003	67,401	-73,826
300 ppm	81,136	78,534	-42,067
350 ppm	72,747	70,145	-71,997
400 ppm	66,412	63,809	-95,110
500 ppm	64,757	62,155	-102,925

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ($E_{a(inhi)}^{\circ}$) ou non ($E_{a(blanc)}^{\circ}$). Il distingue trois cas [76]:

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a(inhi)}^{\circ} > E_{a(blanc)}^{\circ}$, qui s'adsorbe 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.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a(inhi)}^{\circ} < E_{a(blanc)}^{\circ}$ 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 liaisons fortes (chimisorption).

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a(inhi)}^{\circ} = E_{a(blanc)}^{\circ}$, cette catégorie ne présente pas l'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

D'après le **tableau III.13** nous pouvons remarquer que, l'énergie d'activation en présence de FSC est plus importante par rapport à la solution du blanc, suggérant que le processus de dissolution de l'acier au carbone XC38 est retardé. L'adsorption FSC forme une couche épaisse sur la surface métallique, ce qui explique que l'énergie d'activation est plus importante dans les systèmes inhibés [76] et la présence de phénomènes physisorption en produisant un film électrostatique adsorbant sur la surface métallique [77].

Les valeurs positives de ΔH_a° indiquent que le processus de corrosion est endothermique. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration de FSC correspond à une diminution de la dissolution de l'acier XC38 [78].

Les valeurs élevées et négatives de ΔS_a° impliquent que le complexe Fe-FSC est actif dans l'étape déterminante de la vitesse de corrosion et représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation de notre inhibiteur en complexe actif.

III.3.3.2.2.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption peut aider les chercheurs à en savoir plus sur le processus d'adsorption de l'inhibiteur et son interaction avec la surface de l'acier au carbone. Les données de perte de masse ont été évaluées en utilisant les isothermes d'adsorption de Langmuir (Figure III.33 (a)), Temkin (Figure III.33 (b)) et Frumkin (Figure III.33 (c)) avec leurs coefficients de corrélation (R^2) donnés dans le tableau III.14.

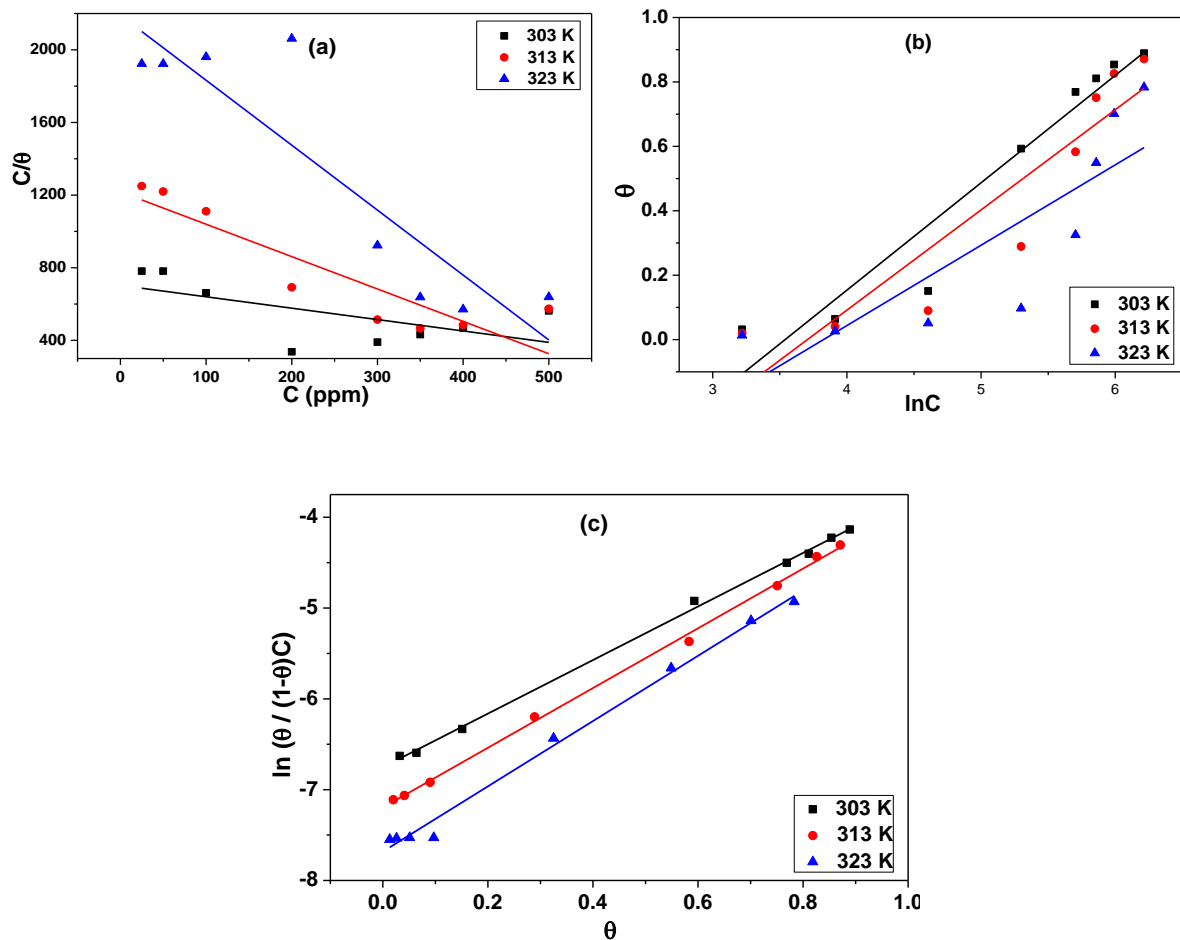


Figure III. 33: Isothermes d’adsorption de FSC sur la surface de l’acier au carbone XC38 à différentes températures : (a) Langmuir, (b) Temkin e t (c) Frumkin.

Le taux de recouvrement θ est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport suivant :

$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{corr(i)}}{V_{corr}} \tag{III.13}$$

Où : V_{corr} et $V_{corr(i)}$ sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon de XC38 après immersion dans le milieu corrosif, sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau III.14: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à différentes températures.

Température (K)	Langmuir (R^2)	Temkin (R^2)	Frumkin (R^2)	α
303	0,983	0,964	0,998	1,474
313	0,221	0,956	0,994	1,644
323	0,678	0,96	0,991	1,797

Les courbes $\ln(\theta/(1-\theta)C)$ en fonction du taux de recouvrement (θ) sont linéaires aux différentes températures (**figure III.32 (C)**) avec un coefficient de corrélation $\geq 0,998$ (**Tableau III.14**), cela montre que l'adsorption de FSC sur la surface de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 à 0,5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin.

D'après le **tableau III.14**, les valeurs positives du paramètre d'interaction latérale (α) indiquant des interactions latérales par attraction entre les espèces adsorbées et plus prononcées à des températures plus élevées [79, 80].

Les valeurs des constantes d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads} sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe ($\ln(\theta/(1-\theta)C)$), ainsi que l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° est déterminée par l'équation suivante [81]:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (\text{III. 14})$$

Où : ΔG_{ads}° est l'énergie libre standard d'adsorption ($KJ.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfait en ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), 55.5 est la concentration de l'eau en solution ($mol.L^{-1}$) et T est la température en (K).

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [82].

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de $-20 KJ.mol^{-1}$ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de $-40 KJ.mol^{-1}$ ou plus négatives impliquent que l'inhibiteur et la surface de l'acier partagent ou transfèrent des charges (chimisorption) [83].

L'équation de Gibbs-Helmholtz a été utilisée pour calculer l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads}° et l'entropie d'adsorption, ΔS_{ads}° par l'équation suivante [84, 85]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{III. 15})$$

Les valeurs de ΔH_{ads}° donnent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption, alors qu'un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer une physisorption et/ou une chimisorption

Une autre méthode de calcul de ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° consiste à prendre la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln(K_{ads})$ tracé en fonction de $1000/T$ (Figure III.34) :

$$\ln(K_{ads}) = \frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \left(\frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \right) \quad (\text{III. 16})$$

Le tableau III.15 montre les valeurs estimées de ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° à différentes températures.

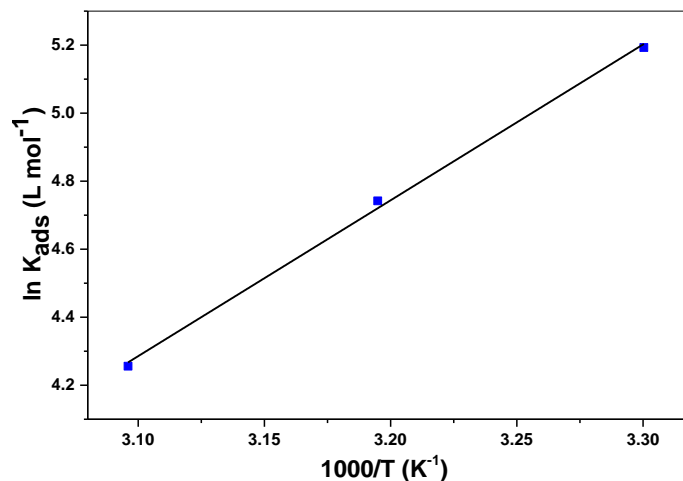


Figure III.34: Effet de la température sur $\ln K_{ads}$

Tableau III.15: Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques d'adsorption.

T (K)	K_{ads} (Lmol ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJmol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
303	180,007	-23,199		
313	114,663	-22,791	-37,255	-49,057
323	70,527	-22,214		

D'après le **tableau III.15**, nous avons remarqué que, les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui indique que notre inhibiteur est facilement adsorbé sur la surface d'acier XC38 à des températures plus basses.

En plus, les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité de processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique et lorsque les valeurs de ΔG_{ads}° sont proches de -20 KJ.mol⁻¹ l'inhibiteur protège l'acier XC38 contre corrosion par des interactions électrostatiques inhibiteur-métal par physisorption [86-89].

Dans notre cas, la valeur de l'enthalpie (ΔH_{ads}°) est de l'ordre de $-37,255$ KJ.mol⁻¹, confirmant le caractère exothermique de l'adsorption de notre inhibiteur sur la surface d'acier XC38. Ce qui confirme que la molécule organique FSC est physisorbée à la surface de l'acier XC38. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice quand on augmente la température. La valeur de ΔS_{ads}° en présence de FSC est négative, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe FSC-Fe [90].

III.3.3.2.3. Caractérisation de surface

III.3.3.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage afin de pouvoir déterminer l'état de surface du XC38 avant et après immersion pendant 24 heures dans une solution H₂SO₄ à 0.5M en absence et en présence de 500 ppm de l'inhibiteur FSC, sont représentées sur la **figure III.35**.

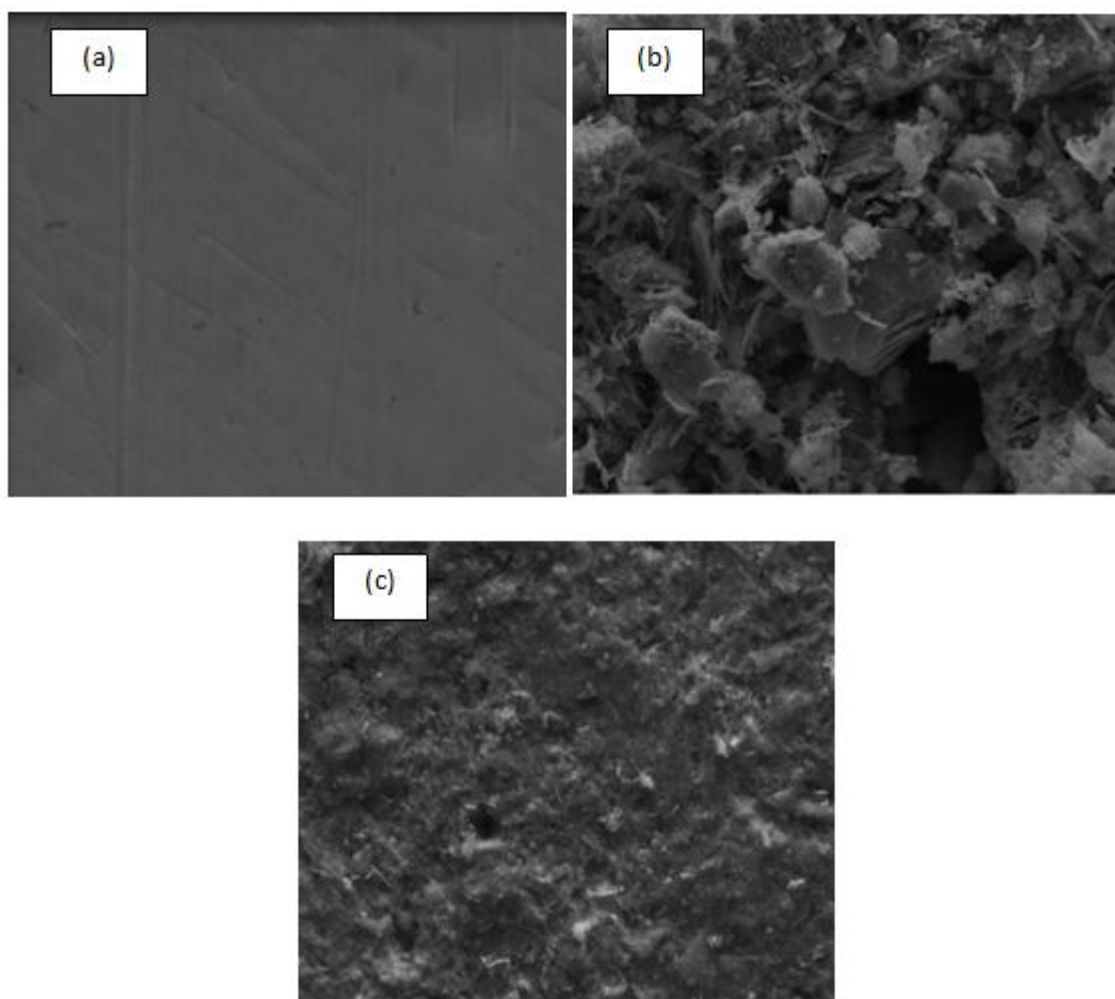


Figure III.35: Images MEB de la surface du XC38 avant (a) et après 24h d’immersion dans H_2SO_4 à 0.5M sans (b) et avec addition de 500 ppm de l’inhibiteur (c).

D’après la **figure III.35**, nous remarquons sur l’image (a), que le XC38 utilisé dans cette étude contient à l’origine quelques piqûres, et que sur sa surface on observe des rayures, ces derniers sont le résultat d’un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface.

Après 24h d’immersion dans H_2SO_4 à 0.5M (image (b)), il est clair que la surface du XC38 est fortement endommagée, et que les nombres des rayures et piqûres se sont multipliés.

L’état de surface du XC38 avant (image (a)) et après immersion dans le milieu corrosif contenant de l’inhibitrice (image (c)) sont presque identiques.

L'examen de l'image (c) montre clairement la présence d'un film protecteur sur la surface du XC38. Ceci confirme que l'inhibition de la corrosion du XC38 est due à la formation d'un film adhérent et stable sur la surface du métal [14].

III.3.3.2.3.2. Fluorescence des rayons X (FRX)

Le **tableau III.16** montre les pourcentages massiques des éléments chimiques de l'acier au carbone XC38 avant et après immersion dans une solution d'acide sulfurique à 0,5M en absence et en présence de 500 ppm de FSC pendant 24 heures.

Tableau III.16: Résultats FRX de l'acier au carbone XC38 avant et après immersion dans une solution H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 500 ppm de FSC pendant 24h.

Élément	Acier XC38 avant immersion (wt %)	Acier XC38 après immersion dans H_2SO_4 (wt %)	Acier XC38 après immersion dans (H_2SO_4 + FSC) (wt%)
C	0,37	0,456	0,786
Ti	0,011	1 094	0,823
Si	0,23	0,116	0,185
Cr	0,077	1 059	0,756
S	0,016	0,018	0,017
Mn	0,68	0,786	0,423
Fe	98 388	86 154	95 542
Co	0,009	0,012	0,011
Ni	0,059	1 252	0,401

Les résultats du **tableau III.16** démontrent une augmentation de la teneur en carbone sur la surface de XC38 après immersion dans la solution acide en présence de FSC, qui pourrait être due à l'adsorption de notre inhibiteur FSC sur la surface métallique.

D'autre part, l'absence de FSC a entraîné une réduction du fer d'environ **12 %**, ce qui peut être attribué au processus de corrosion sévère. Cet impact est considérablement réduit lorsque le FSC est introduit dans la solution corrosif puisque la teneur du Fe atteint **95,5 %** par rapport **98,4 %** pour l'échantillon de XC38 avant immersion), suggérant la formation d'une couche protectrice (film d'inhibiteur adsorbé) sur la surface métallique [91].

III.3.3.2.3.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Dans cette partie, nous avons réalisé des analyses par XPS sur notre inhibiteur FSC pur et sur la surface de l'acier XC38 traité par 500 ppm de FSC dans une solution H_2SO_4 à 0,5M pendant 24 heures d'immersion et à température de 298K. Des analyses par de XPS ont été réalisées sur notre inhibiteur FSC pur et sur l'acier XC38 traité par 500 ppm de FSC dans une solution H_2SO_4 à 0,5M pendant 24 heures et à température de 298K.

Le spectre XPS de FSC pur présente des pics des éléments suivants : C, O et N ainsi que le spectre XPS de la surface en acier XC38 traité par FSC présente des pics des éléments suivants : C, O, N, S et Fe. Une technique d'ajustement de déconvolution a été réalisée dans tous les spectres XPS pour révéler les formes complexes des espèces associées (**Figure III.36**).

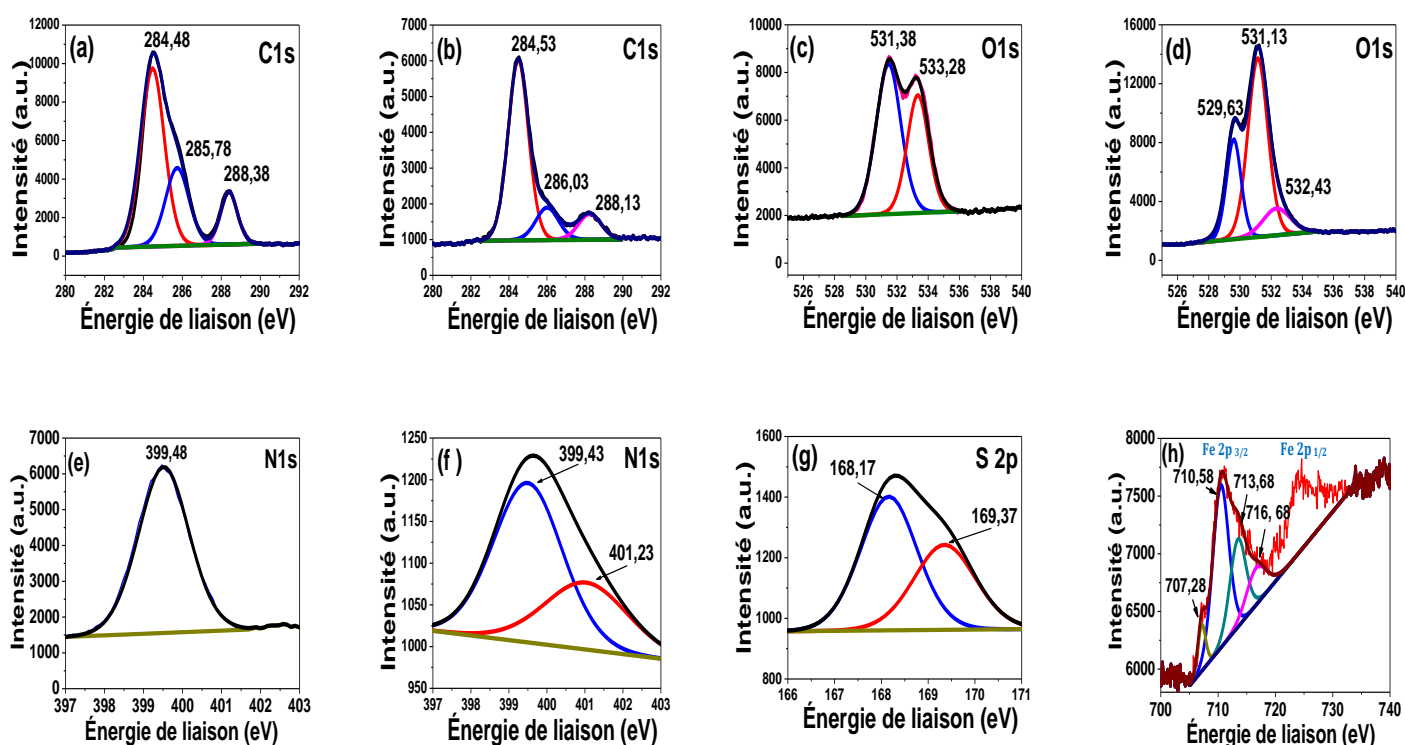


Figure III.36: Spectres XPS déconvolués du FSC pur : (a) C 1s, (c) O 1s, (e) N 1s et pour l'acier au carbone traité par FSC : (b) C 1s, (d) O 1s, (f) N 1s, (g) S 2p et (h) Fe 2p.

Les **figures III.36(a)** et **III.36(b)** montrent trois pics déconvolués dans les spectres de niveau de cœur du carbone C1s. Le premier est à 284,48 eV pour le FSC pur (**Figure III.36 (a)**) et 284,53 eV pour l'acier au carbone traité par FSC (**Figure III.36 (b)**), ce qui est attribué à l'existence de $-C=C/-C-C$ dans les cycles aromatiques. Les atomes de

carbone liés aux atomes d'azote (CN / C=N) et aux atomes de soufre (C-S) sont responsables du deuxième pic, situé à 285,78 eV pour FSC pur et 286,03 eV pour l'acier au carbone traités par FSC. Pour le FSC pur et l'acier au carbone traité par FSC, le troisième pic émerge respectivement à 288,38 eV et 288,13 eV, correspondant au groupement C=N⁺ avec des intensités variables [13]. Tous les pics cités indiquent que les molécules du FSC ont été adsorbées sur la surface de l'acier XC38.

Les spectres O1s déconvolués pour le FSC pur (**Figure III.36 (c)**) révèlent deux pics significatifs à 531,38 et 533,28 eV, indiquant respectivement l'existence de liaisons C=O et C-OH [14]. Les spectres O 1s pour l'acier au carbone traité par FSC, pourraient être divisés en trois pics distincts (**Figure III.36 (d)**) : (i) L'atome d'oxygène lié à Fe(III) dans les oxydes Fe₂O₃ et/ou Fe₃O₄ est responsable du pic à 529,06 eV [92], (ii) le groupement OH du FeOOH est responsable du pic à 531,13 eV et (iii) L'oxygène dans l'eau adsorbée pourrait expliquer le pic à 532,43 eV [93].

La **figure III.36 (e)** représente la déconvolution du spectre N 1s pour le FSC pur, révélant une composante à 399,7 eV qui peut être attribuée à la structure C=N- [94]. Les spectres N 1s à haute résolution de XC38 traité par FSC ont montré deux pics aux énergies des liaisons de 399,43 et 401,23 eV, comme le montre dans la **figure III.36 (f)**. Le spectre N1s du ligand FSC révèle une bande proéminente à 399,48 eV, qui est attribuée à l'atome d'azote du groupe azométhine (>C=N-). L'adsorption de FSC sur la surface de l'acier XC38 en créant une liaison N-Fe a déplacé le pic du groupe azométhine vers des énergies de liaison plus élevées [95, 96].

La **figure III.36 (g)** montre les spectres XPS haute résolution S 2p pour l'acier XC38 après immersion dans la solution inhibée, qui révèle un signal unique correspondant au doublet 2p_{3/2} et 2p_{1/2} à 168,17 et 169,37 eV, indiquant à la présence des ions SO₄²⁻.

Les spectres Fe 2p de la surface de l'acier au carbone recouvert par FSC présentent deux doublets (**Figure III.36 (h)**) associés à des structures fantômes à haute énergie suggérant une oxydation ultérieure de la surface de l'acier : 711 eV (Fe 2p_{3/2}) et 724 eV (Fe 2p_{1/2}).

Il y a quatre pics dans les spectres Fe 2p_{3/2} XPS après déconvolution. Le pic initial détecté à faible énergie de liaison (707,28 eV) est dû aux nitrures de fer (Fe_xN), indiquant

que la déconvolution de N1 est correcte (**Figure III.36 (f)**). Les composés ferriques tels que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeSO}_4/\text{FeOOH}$ sont responsables des deux pics significatifs à 710,58 eV et 713,68 eV. La fonction satellite Fe (III) est responsable du dernier pic à 716,68 eV [96].

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la description spectroscopique présentée, nous a permis de confirmer d'abord la formation du ligand FSC et la coordination de ce ligand avec les métaux de transition étudiés. Puis, nous avons confirmé les structures proposées de nos complexes métalliques, l'étude théorique par la technique AIM a prouvé également la présence des liaisons covalentes dans les trois complexes de zinc, cobalt et manganèse.

En outre, nous avons confirmé l'électroactivité du ligand et de ses complexes à l'aide de la méthode de voltammétrie cycliques. En plus, nous avons évalué l'activité antioxydante de nos composés par le test de piégeage des radicaux libres DPPH.

Dans cette étude, les résultats expérimentaux et théoriques montrent que le ligand FSC et ses complexes sont considérés comme des inhibiteurs de bonne efficacité contre la corrosion de l'acier au carbone XC 38 dans la solution de HCl à 1M. Les efficacités d'inhibition des composés augmentent avec l'augmentation de la concentration des composés. L'ordre d'effet inhibiteur de nos composés a été rapporté comme suit : [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] > [FSC].

Les simulations MC et les calculs DFT donnent un meilleur aperçu de la réactivité de FSC et de ses complexes métalliques vis-à-vis de l'acier au carbone montrant une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Le mécanisme d'adsorption de nos composés sur la surface métallique de l'acier au carbone XC38 en solution acide (HCl à 1M) se produit par trois types de phénomènes : la physisorption, la chimisorption et la rétrodonation.

Finalement, nous avons utilisé des techniques électrochimiques, des techniques gravimétriques, la microscopie électronique à balayage, la fluorescence des rayons X et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) pour confirmer le pouvoir anticorrosif de la base Schiff FSC sur l'acier au carbone XC38 dans un milieu H_2SO_4 à 0,5M.

Références bibliographiques

- [1] M H Mahross, K Efil, T A S El-Nasr, O A Abbas. Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of N' -Phenylbenzohydrazide Derivative Metal Complexes: Experimental and Quantum Chemical Studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233, 949-972 (2019).
- [2] M A Neelakantan, S S Marriappan, J Dharmaraja, T Jeyakumar, K Muthukumaran. Spectral. XRD. SEM and biological activities of transition metal complexes of polydentate ligands containing thiazole moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Spectrochimica Acta Part A)*, 71, 628–635 (2008).
- [3] I Ejidike. Cu(II) Complexes of 4-[(1E)-N-{2-[(Z)-Benzylidene-amino] ethyl} ethanimidoyl] benzene-1,3-diol Schiff Base: Synthesis. Spectroscopic. In-Vitro Antioxidant. Antifungal and Antibacterial Studies. *Molecules*, 23, 1581 (2018).
- [4] R S Joseyphus, M S Nair. Synthesis. characterization and biological studies of some Co(II). Ni(II) and Cu(II) complexes derived from indole-3-carboxaldehyde and glycyglycine as Schiff base ligand. *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 195–204 (2010).
- [5] M L H Nair, A S Appukuttan. Syntheses, Spectral, Surface Morphological and Gamma Ray Irradiation Studies of Some Oxomolybdenum(V) and Dioxomolybdenum(VI) Complexes of an Azo Dye Derived from 4-aminoantipyrine. *Journal of the Korean Chemical Society*, 56, 217-227 (2012).
- [6] K Buldurun, N Turan, E Bursal, A Aras, A Mantarcı, N Çolak, F Türkan, İ Gülçin. Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1–8 (2020).
- [7] S A Aly, S K Fathalla. Preparation, characterization of some transition metal complexes of hydrazone derivatives and their antibacterial and antioxidant activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 3735-3750 (2020).
- [8] G Almustafa, A S Darwish, T Lemaoui, M J O Conner, S Amin, H A Arafat, I AlNashef. Liquification of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol into hydrophobic eutectic mixtures: A multi-criteria design for eco-efficient boron recovery. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131342 (2021).
- [9] A Kahlouche, H Ferkous, A Delimi, S Djellali, K K Yadav, A M Fallatah, B.-H Jeon, K Ferial, C Boulechfar, Y Ben Amor, Y Benguerba. Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 347, 118397 (2022).
- [10] Z Meriem, F Hana, D Souad, B Abderrazak, M A Amin, R Leila, A Belakhdar, B.-H Jeon, C Boulechfar, Y Benguerb. Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106482 (2021).
- [11] N Tiwari, R K Mitra, M Yadav. Corrosion protection of petroleum oil well/tubing steel using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100770 (2021).

- [12] M Tourabi, K Nohair, M Traisnel, C Jama, F Bentiss. Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, 75, 123–133 (2013).
- [13] M Bouanis, M Tourabi, A Nyassi, A Zarrouk, C Jama, F Bentiss. Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies. *Applied Surface Science*, 389, 952–966 (2016).
- [14] H Lahbib, S Ben Hassen, H Gerengi, M Rizvi, Y Ben Amor. Corrosion inhibition performance of dwarf palm and *Cynara cardunculus* leaves extract for St37 steel in 15% H₂SO₄: a comparative study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 691–722 (2021).
- [15] I B Onyeachu, I B Obot, A H Alamri, C A Eziukwu. Effective acid corrosion inhibitors for X60 steel under turbulent flow condition based on benzimidazoles: electrochemical, theoretical, SEM, ATR-IR and XPS investigations. *European Physical Journal Plus*, 135, 129 (2020).
- [16] M Chevalier, F Robert, N Amusant, M Traisnel, C Roos, M Lebrini. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 131, 96–105(2014).
- [17] S J Grabowski, J M Ugalde. Bond paths show preferable interactions: Ab initio and QTAIM studies on the X-Hp hydrogen bond, *Journal of Physical Chemistry A*, 114, 7223–7229 (2010).
- [18] I Rozas, I Alkorta, J Elguero. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society*, 122 11154–11161(2000).
- [19] W Bououden, Y Benguerba, A S Darwish, A Attoui, T Lemaoui, M Balsamo, A Erto, I M Alnashef. Surface adsorption of Crizotinib on carbon and boron nitride nanotubes as Anticancer drug Carriers: COSMO-RS and DFT molecular insights. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 116666 (2021).
- [20] C Dehchar, I Chikouche, R Kherrat, S Zougar, A Zouaoui. ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ASCORBIC ACID AT POLYPYRROLE THIN FILM INCORPORATING PALLADIUM PARTICLES. *Surface Review and Letters*, 24, 1750118 (2017).
- [21] G A Shagisultanova, A V Shchukarev, T V Semenistaya. Possibilities of X-ray photoelectron spectroscopy in studying the structure and properties of polymers based on transition metal complexes with schiff bases. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 50, 912–924 (2005).
- [22] E Ferrari, M Asti, R Benassi, F Pignedoli, M Saladini. Metal binding ability of curcumin derivatives: a theoretical vs. experimental approach. *Dalton Transactions*, 42 (5), 5304 (2013).
- [23] D Arcos, A López-Noriega, E Ruiz-Hernández, O Terasaki, M Vallet-Regí. Ordered Mesoporous Microspheres for Bone Grafting and Drug Delivery. *Chemistry of Materials*, 21(6), 1000–1009 (2009).
- [24] C Sulpizio, S T R Müller, Q Zhang, L Brecker, A Rompel. *Synthesis*.

- characterization. and antioxidant activity of Zn²⁺ and Cu²⁺ coordinated polyhydroxychalcone complexes. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 147(11), 1871–1881 (2016).
- [25] I P Ejidike, P A Ajibade. Synthesis. Characterization and Biological Studies of Metal(II) Complexes of (3E)-3-[(2-{(E)-[1-(2,4-Dihydroxyphenyl) ethylidene] amino}ethyl) imino]-1-phenylbutan-1-one Schiff Base. *Molecules*, 20, 9788–9802 (2015).
- [26] R Solmaz, G Kardaş, M Çulha, B Yazıcı, M Erbil. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*, 5(20), 5941–5952 (2008).
- [27] B G Devika, B H Doreswamy, H C Tandon. Corrosion behaviour of metal complexes of antipyrine based azodye ligand for soft-cast steel in 1 M hydrochloric acid. *Journal of King Saud University - Science*, 32(1), 881–890 (2020).
- [28] M H Mahross, K Efil, T A S El-Nasr, O A Abbas. Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of N' -Phenylbenzohydrazide Derivative Metal Complexes: Experimental and Quantum Chemical Studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(7), 949–972 (2019).
- [29] A S Fouda, H S El-Desoky, M A Abdel-Galeil, D Mansour. Niclosamide and dichlorphenamide: new and effective corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl solution. *SN Applied Sciences*, 3(3), 287-(2021).
- [30] N O Eddy, S A Odoemelan, A J Mbaba. Inhibition of the corrosion of mild steel in HCl by sparfloxacin. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2 (12), 132-138 (2008).
- [31] T Jebakumar Immanuel Edison, M G Sethuraman. Electrochemical Investigation on Adsorption of Fluconazole at Mild Steel/HCl Acid Interface as Corrosion Inhibitor. *ISRN Electrochemistry*, 2013, 1–8 (2013).
- [32] S A Umoren, I B Obot, A Madhankumar, Z M Gasem. Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches. *Carbohydrate Polymers*, 124, 280–291 (2015).
- [33] B Mezhoud, M Bouchouit, E Said Mohamed, L Messaadia, A Belfaitah, H Merazig, A Chibani, S Bouacida, A Bouraiou. Synthesis, X-ray structure and theoretical study of benzazole thioether and its zinc complex as corrosion inhibitors for steel in acidic medium. *Research on Chemical Intermediates*, 42(10), 7447–7470 (2016).
- [34] C Djilani, R Zaghoudi, A Modarressi, M Rogalski, F Djazi, A Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189, 203–212, (2012).
- [35] M Abdallah, H M Altass, A S Al-Gorair, J H Al-Fahemi, B A A L Jahdaly, K A Soliman. Natural nutmeg oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M HCl solution: Chemical, electrochemical, and computational methods. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115036- (2021).
- [36] E Ech-chihbi, M E Belghiti, R Salim, H Oudda, M Taleb, N Benchat, B Hammouti, F El-Hajjaji. Experimental and computational studies on the inhibition performance of the organic compound '2-phenylimidazo [1,2-a]pyrimidine-3-carbaldehyde'

- against the corrosion of carbon steel in 1.0 M HCl solution. *Surfaces and Interfaces*, 9, 206–217 (2017).
- [37] F El-Hajjaji, I Merimi, M Messali, R J Obaid, R Salim, M Taleba, B Hammoutie. Experimental and quantum studies of newly synthesized pyridinium derivatives on mild steel in hydrochloric acid medium. *Materials Today: Proceedings*, 13, 822–831, (2019).
- [38] D K Verma, F Khan. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves. *Research on Chemical Intermediates*, 42(4), 3489–3506 (2016).
- [39] D Gopi, E-S M Sherif, V Manivannan, D Rajeswari, M Surendiran, L Kavitha. Corrosion and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Groundwater at Different Temperatures by Newly Synthesized Benzotriazole and Phosphono Derivatives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(11), 4286–4294 (2014).
- [40] R Karthik, P Muthukrishnan, S-M Chen, B Jeyaprabha, P Prakash. Anti-Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid solution by using *Tiliacora accuminata* leaves Extract. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 19- (2015).
- [41] P Muthukrishnan, B Jeyaprabha, P Prakash. Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2343–S2354 (2017).
- [42] M Pitchaipillai, K Raj, J Balasubramanian, P Periakaruppan. Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21(11) 1083–1095 (2014).
- [43] B G Devika, B H Doreswamy, H C Tandon. Corrosion behaviour of metal complexes of antipyrine based azo dye ligand for soft-cast steel in 1 M hydrochloric acid . *Journal of King Saud University – Science*, 32, 881–890 (2020).
- [44] F EL Hajjaji, R Salim, M Taleb, F Benhiba , N Rezki , Dheeraj Singh Chauhan, M A Quraishi. Pyridinium-based ionic liquids as novel eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in molar hydrochloric acid: Experimental & computational approach. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100881- (2021).
- [45] M H Mahross, K Efil, T A Seaf El-Nasr, O A Abbas. Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of N'-Phenylbenzohydrazide Derivative Metal Complexes: Experimental and Quantum Chemical Studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2019).
- [46] M K Awad, M R Mustafa, M M A Elnga. Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface. *Journal of Molecular Structure*. 959, 66- (2010).
- [47] P Zhao, Q Liang, Y Li. Electrochemical, SEM/EDS and quantum chemical study of phthalocyanines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol/l HCl. *Applied Surface Science*, 252, 1596- (2005).
- [48] N Tiwari, R K Mitra, M Yadav . Corrosion protection of petroleum oil well/tubing steel using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100770- (2021).

- [49] F Wedian, M A Al-Qudah, G M Al-Mazaideh. Corrosion inhibition of copper by *Capparis spinosa* L. extract in strong acidic medium: Experimental and density functional theory. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 4664–4676 (2017).
- [50] M Hrimla, L Bahsis, A Boutouil, M R Laamari, M Julve, S-E Stiriba A combined computational and experimental study on the mild steel corrosion inhibition in hydrochloric acid by new multifunctional phosphonic acid containing 1,2,3-triazoles. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(16), 1741-1773 (2020).
- [51] L Zhou, Y-Li Lv, Y-Xu Hu, J-H Zhao, X Xia, X Li. Experimental and theoretical investigations of 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 179-187(2018).
- [52] R Oukhrib, Y Abdellaoui, A Berisha, H Abou Oualid, J Halili, K Jusufi, M Ait El Had, H Bourzi, S El Issami, F Ali Asmary, V S Parmar, C Len. DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu(111) surface in acidic media. *Scientific Reports*, (2021).
- [53] M A Abbas, M A Bedair, O E El-Azabawy, E S Gad. Anticorrosion Effect of Ethoxylate Sulfanilamide Compounds on Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and Theoretical Studies;. *ACS Omega*, 6, 15089–15102 (2021).
- [54] C Bhawna, S A Kumar, T Sanjeeve, P Balaram, P Ajit Kumar, L Hassane, C Ill-Min, E Eno E. An Exploration about the Interaction of Mild Steel with Hydrochloric Acid in the Presence of N-(Benzo[d] Thiazole-2-yl)-1-Phenylethan-1-Imines. *The Journal of Physical Chemistry*, 1-66 (2019).
- [55] X Luo, C Ci, J Li, K Lin, S Du, H Zhang, X Li, Y F Cheng, J Zang, Y Liu. 4-Aminoazobenzene Modified Natural Glucomannan as a Green Eco-Friendly Inhibitor for the Mild Steel in 0.5 M HCl Solution. *Corrosion Science*, 151, 132–142 (2019).
- [56] A A Hermas, M S Morad. A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions. *Corrosion Science*, 50(9), 2710–2717 (2008).
- [57] F S de Souza, A Spinelli. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51(3), 642–649 (2009).
- [58] I Ahamad, M A Quraishi. Mebendazole: New and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Corrosion Science*, 52(2), 651–656 (2010).
- [59] J Cinatl, Morgenstern, G Bauer, P Chandra, H Rabenau, H Doerr. Glycyrrhizin, an active component of liquorice roots, and replication of SARS-associated coronavirus. *The Lancet*, 361(9374), 2045–2046 (2003).
- [60] M Tian, H Yan, K H Row. Extraction of Glycyrrhizic Acid and Glabridin from Licorice. *International Journal of Molecular Sciences*, 9 (4) (2008).
- [61] K Stanly Jacob, G Parameswaran. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furointhiosemicarbazone. *Corrosion Science*, 52(1), 224–228 (2010).
- [62] H Hamani, T Douadi, M Al-Noaimi, S Issaadi, D Daoud, S Chafaa. Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion

- inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 88, 234–245 (2014).
- [63] X Li, S Deng, H Fu, T Li. Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl. *ElectrochimicaActa*, 54(16), 4089–4098 (2009).
- [64] F El-TaibHeakal, S Haruyama. Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium. *Corrosion Science*, 20(7), 887–898 (1980).
- [65] R Solmaz, E Altunbaş, G Kardaş. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 125 (3), 796–801 (2011).
- [66] P R Roberge, R Beaudoin. Evaluation of charge transfer resistance by geometrical extrapolation of the centre of semicircular impedance diagrams. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1), 38–42 (1988).
- [67] J J García-Jareño, D X Giménez-Romero, M Keddou, F Vicente. Graphical Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Two Consecutive Irreversible Electron Transfers. 1. Theoretical Study of the Anodic Dissolution of Metals. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(10), 4584–4592 (2005).
- [68] K Rahmouni, S Joiret, L Robbiola, A Srhiri, H Takenouti, V Vivier. Corrosion and protection of high leaded tin bronze covered with patina in NaHCO₃+ Na₂SO₄ solution simulating acid rain in urban environment. *Bulgarian Chemical Communications*, 37, 26–34 (2005).
- [69] M Zheludkevich, D Shchukin, K Yasakaux, H Mohwald, M Ferreira. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chemistry of Materials*, 19(3), 402–411 (2007).
- [70] I B Obot, N O Obi-Egbedi, N W Odozi. Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 52(3), 923–926 (2010).
- [71] N Eddy, E Ebenso. Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Musa sapientum* peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2(6), 46–54 (2008).
- [72] I B Obot, N O Obi-Egbedi. *Ipomoea Involcrata* as an Ecofriendly Inhibitor for Aluminium in Alkaline Medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(4), 517–524 (2009).
- [73] U F Ekanem, S A Umoren, I I Udousoro, A P Udoh. Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract. *Journal of Materials Science*, 45(20), 5558–5566 (2010).
- [74] M M Saleh. Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5M H₂SO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 98(1), 83–89 (2006).
- [75] G Vengatesh, G Karthik, M Sundaravadivelu. A comprehensive study of ondansetron hydrochloride drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(3), 705–719 (2017).
- [76] S Martinez, I 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), 83–89 (2002).

- [77] S T Keera, M A Deyab. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1–3), 129–140 (2005).
- [78] M Abdallah, E Helal, A Fouda. Aminopyrimidine derivatives as inhibitors for corrosion of 1018 carbon steel in nitric acid solution. *Corrosion Science*, 48(7), 1639–1654 (2006).
- [79] S R Al-Mhyawi. Inhibition of mild steel corrosion using Juniperus plants as green inhibitor. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 8(1), 9–22 (2014).
- [80] M A Deyab. Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in crotonic acid and using some organic surfactants to control hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(31), 13511–13519 (2013).
- [81] H Amar, A Tounsi, A Makayssi, A Derja, J Benzakour, A Outzourhit. Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media. *Corrosion Science*, 49(7), 2936–2945 (2007).
- [82] M Behpour, S M Ghoreishi, N Soltani, M Salavati-Niasari, M Hamadani, A Gandomi. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50(8), 2172–2181 (2008).
- [83] S Paul, B Kar. Mitigation of Mild Steel Corrosion in Acid by Green Inhibitors: Yeast, Pepper, Garlic, and Coffee," *International Scholarly Research*, 2012, 641386–(2012).
- [84] Q Qing, H Zhengzheng, L Lei, B Wei, L Yongjun, D Zhongtao. Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 51(3), 569–574 (2009).
- [85] M A Hegazy, H M Ahmed, A S El-Tabei. Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium. *Corrosion Science*, 53(2), 671–678 (2011).
- [86] M Lebrini, M Lagrenée, H Vezin, M Traisnel, F Bentiss. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds. *Corrosion Science*, 49(5), 2254–2269 (2007).
- [87] M Lebrini, F Robert, A Lecante, C Roos. Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandraasbeckii plant. *Corrosion Science*, 53(2), 687–695 (2011).
- [88] A M Badiea, K N Mohana. Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium. *Corrosion Science*, 51(9), 2231–2241 (2009).
- [89] S Martinez, I 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), 83–89 (2002).
- [90] J Marsh. *Advanced organic chemistry*. 3rd ed, Wiley East. New Delhi (1988).

- [91] J H Hong, S H Lee, J G Kim, J B Yoon. Corrosion behaviour of copper containing low alloy steels in sulphuric acid. *Corrosion Science*, 54, 174–182 (2012).
- [92] W Temesghen, P Sherwood. Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(7), 601–608 (2002).
- [93] K Babić-Samardžija, C Lupu, N Hackerman, A R Barron, A Luttge. Inhibitive Properties and Surface Morphology of a Group of Heterocyclic Diazoles as Inhibitors for Acidic Iron Corrosion. *Langmuir*, 21(26), 12187–12196 (2005).
- [94] M Outirite, M Lagrenée, M Lebrini, M Traisnel, C Jama, H Vezin, F Bentiss. 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. *ElectrochimicaActa*, 55(5), 1670–1681 (2010).
- [95] M Lebrini, M Lagrenée, M Traisnel, L Gengembre, H Vezin, F Bentiss. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Applied Surface Science*, 253(23), 9267–9276 (2007).
- [96] A Galtayries, R Warocquier-Clérout, M-D Nagel, P Marcus. Fibronectin adsorption on Fe–Cr alloy studied by XPS. *Surface and Interface Analysis*, 38(4), 186–190 (2006).

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé un ligand base de Schiff 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC) ainsi que ses complexes des métaux de transition comme le cobalt (II), le zinc (II) et le manganèse (II). L'utilisation des différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques telles que; IR, DRX sur poudre et XPS a permis de caractériser chaque molécule.

Ce travail comporte également l'étude de la réactivité électrochimique par voltammétrie cyclique des produits synthétisés et leurs applications en biologie par l'activité antioxydante à l'aide du test de piégeage des radicaux libres DPPH et aussi la protection des métaux contre la corrosion. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution acide (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0.5M) est examinée par des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) et des méthodes non électrochimiques (méthodes gravimétriques). L'adsorption de ces inhibiteurs est confirmée par spectroscopie UV-visible à différentes températures. Les analyses de surface sont effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). Enfin, les résultats expérimentaux ont été confirmés à l'aide de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

1. Les spectres IR des composés synthétisés montrent que l'atome d'azote se coordonne avec les métaux de transition. La diffraction des rayons X sur poudre révèle que la cristallinité accrue des complexes métalliques résulte au caractère cristallin des métaux de transition intrinsèque. La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) démontre que la complexation augmente l'énergie de liaison des électrons 1s de l'atome d'azote dans les complexes métalliques. L'étude théorique par la technique AIM a prouvé la présence des liaisons covalentes dans les trois complexes des métaux de transition de zinc (II), cobalt (II) et de manganèse (II).
2. L'électroactivité du ligand et de ses complexes a été confirmée à l'aide de voltammogrammes cycliques sur électrode de carbone vitreux dans DMF/Bu₄NPF₆ (0,1 M) comme support d'électrolyte.
3. La capacité des complexes de métaux de transition à piéger les radicaux DPPH était bien meilleure que celle du ligand libre, nous pouvons classer les composés testés comme suit ; [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC] en fonction de leur capacité à piéger les radicaux DPPH.

4. L'étude du comportement inhibiteur du ligand et de ses complexes des métaux de transition pour l'acier au carbone XC38 dans une solution acide (HCl à 1M) a permis de tirer les conclusions suivantes:

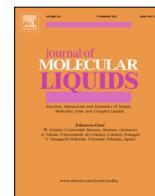
- Les résultats des mesures de polarisation indiquent que i_{corr} diminue considérablement avec l'ajout des inhibiteurs. De plus, il est remarquable que les efficacités d'inhibition augmentent avec l'augmentation des concentrations de tous les composés en raison de leurs adsorptions sur la surface de l'acier au carbone. Ces composés ont participé en tant que des inhibiteurs de type **mixtes**, ce qui indique que l'addition de ces composés retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques.
- Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique démontrent que l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) avec l'augmentation des doses de tous les composés entraînent l'augmentation de l'efficacité d'inhibition qui pourrait être dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Les résultats obtenus à partir de la méthode de perte de masse sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- La perte de masse a montré que l'efficacité des inhibiteurs des composés augmente avec l'augmentation de la température, en raison de l'adsorption de ces inhibiteurs et de leur stabilité à des températures plus élevées, ces résultats sont confirmés par l'absorption UV-visible avec une bonne corrélation à différentes températures.
- L'ordre de l'effet inhibiteur de ces inhibiteurs selon les méthodes électrochimiques et non électrochimiques est le suivant : [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC-Zn] > [FSC].
- Le complexe du manganèse est le composé le plus adsorbé sur la surface de l'acier au carbone XC38 qui présente une efficacité inhibitrice maximale environ **97,40 %** à une concentration de **500 ppm**.
- Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) de l'acier au carbone immergé dans un milieu acide contenant de FSC et ses complexes montrent une surface moins corrodée, indiquant que ces molécules se sont adsorbés sur la surface de l'acier au carbone XC38, formant une couche protectrice entre ces inhibiteurs et l'orbitale d vacante du fer.
- Le spectre XRD de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl à 1M contenant du ligand et ses complexes (500 ppm), d'autre part, montre des pics

proéminents entre $2\theta = 45,08^\circ$ à $45,52^\circ$, qui sont typiques du fer et l'absence des pics des oxydes de fer s'expliquent par l'adsorption de composés (ligand et ces complexes) sur la surface de l'acier XC38, entraînant à la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

- Les simulations MC et les calculs DFT donnent un meilleur aperçu de la réactivité de la base de Schiff testée et de ses complexes métalliques vis-à-vis l'acier au carbone montrant une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.
 - Le mécanisme d'adsorption du FSC et de ses complexes de métaux de transition sur la surface métallique de l'acier au carbone XC38 en solution acide (HCl à 1M) se produit par trois types de phénomènes : la physisorption, la chimisorption et la rétrodonation.
5. Nous avons utilisé la perte de masse et les techniques électrochimiques, la microscopie électronique à balayage, la fluorescence-des rayons X (FRX) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) pour étudier le pouvoir inhibiteur de la base de Schiff FSC sur de l'acier au carbone XC38 dans un milieu H_2SO_4 à 0,5 M. Suite à notre investigation nous nous sommes parvenu aux résultats suivants:
- Les résultats ont indiqué que la base de Schiff FSC est un inhibiteur de corrosif efficace pour l'acier au carbone XC38 dans la solution corrosive étudiée (0,5 M H_2SO_4),
 - L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale de **91,47 %** pour une concentration de **500 ppm**.
 - L'effet inhibiteur de FSC diminue avec l'augmentation de la température, cette diminution suggère la physisorption de notre molécule à la surface métallique.
 - L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Frumkin.
 - Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur FSC, et la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique du XC38.
 - La microscopie électronique à balayage a montré que le FSC couvre presque toute la surface du XC38.
 - Les résultats des analyses FRX de l'acier au carbone démontrent une augmentation de la teneur en carbone sur la surface du métal avant et après immersion dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M contenant 500 ppm de FSC. D'autre part, la présence de cet

inhibiteur a entraîné une réduction du pourcentage de fer presque à 12 %, ce qui confirme l'adsorption de l'inhibiteur FSC sur la surface du métal XC38.

- Le développement d'une couche protectrice comprenant des molécules FSC avec le fer a été confirmé par les résultats XPS.



DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium



Chérifa Boulechfar^{a,b}, Hana Ferkous^{a,b}, Souad Djellali^c, Mohammed A. Amin^d, Sihem Boufas^{a,b}, Amel Djedouani^{e,f}, Amel Delimi^{a,b}, Yasser Ben Amor^{g,h}, Krishna Kumar Yadavⁱ, Byong-Hun Jeon^j, Yacine Benguerba^{k,*}

^a Laboratoire de Génie mécanique et Matériaux, Faculté de Technologie, Université de Skikda, 21000, Algeria

^b Département de Technologie, Université de Skikda, 21000 Skikda, Algeria

^c Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Faculty of Technology, University Ferhat Abbas Setif1, 19000 Setif, Algeria

^d Department of Chemistry, College of Science, Taif University, P.O. Box 11099, Taif 21944, Saudi Arabia

^e Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallochimie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

^f Ecole Normale Supérieure de Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjeli, 25000 Constantine, Algeria

^g Higher Institute of Environmental Sciences and Technology, Carthage University, BP.1003 Hammam-Lif, 2050 Ben Arous, Tunisia

^h Laboratory of Wastewaters and Environment, Centre of Water Researches and Technologies (CERTe) Technopark of BorjCedria PB 273, Soliman 8020, Tunisia

ⁱ Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

^j Faculty of Science and Technology, Madhyanchal Professional University, Ratibad, Bhopal 462044, India

^k Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Ferhat Abbas Setif1 University, Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 August 2021

Revised 10 October 2021

Accepted 16 October 2021

Available online 27 October 2021

Keywords:

Carbon steel

Corrosion

Inhibitor

Schiff bases

Molecular dynamics

DFT

ABSTRACT

The 2-furaldehyde semicarbazone (FSC), an environmentally safe Schiff base, has been synthesized and tested for the first time as a corrosion inhibitor for XC38 carbon steel in an acidic environment. This compound's anti-corrosion properties are assessed using electrochemical, analytical, and characterization techniques. At 293 K and an FSC concentration of 500 ppm, the inhibitory effectiveness increased with the FSC concentration, reaching a maximum of around 91.5%. Furthermore, an increase in temperature from 303 to 323 K increased the corrosion rate, most likely due to the inhibitor agent's desorption from the steel surface. Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Fluorescence (XRF) metal surface examination revealed that the presence of FSC causes the development of a protective layer. FSC adsorption isotherms on carbon steel were measured at different temperatures, displaying an exothermic behavior that corroborated the earlier observations. Electrochemical experiments show that as the inhibitor concentration increases from 50 to 500 ppm, I_{corr} decreases from 0.695 to 0.123 mAcm^{-2} . At the same time, the maximum change in E_{corr} values is 23.1 mV, leading to the conclusion that this Schiff base (inhibitor) is a mixed type of (anodic/cathodic) inhibitor. The FSC Electrophilic/nucleophilic attacks on carbon steel are theoretically studied. MD simulations revealed the FSC molecules' adsorption process on the steel surface.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Corrosion is a process in which the structure of metals deteriorates as a result of heterogeneous chemical interactions in particular environments [1]. Because metals tend to retreat to their ground states during the corrosion process, it is a recurring problem that's difficult to solve [2]. Every year, billions of dollars are

spent to repair infrastructure that has been destroyed by corrosion and manage and mitigate the effects of corrosion [3]. Corrosion affects many businesses, including the oil and gas industry, fertilizer manufacturing, civil engineering infrastructures such as buildings and bridges, power plants, and petrochemical [4]. Water, acids in liquid and gaseous forms, air humidity, sulfur, base salts, ammonia, particular lubricants, and intensive metal polishing are all recognized corrosion agents [5]. Some manufacturing operations and other industrial procedures, such as acid cleaning, oil well cleaning, acid de-scaling, and acid pickling, heavily rely on strong acids for

* Corresponding author.

E-mail address: yacinebenguerba@univ-setif.dz (Y. Benguerba).

various objectives [6]. Nitric, sulfuric, hydrochloric, formic, and acetic acids are widely employed in these applications [7].

Every sector relies on metal alloys, mainly carbon steel, because of their inexpensive cost and high mechanical strength [8]. Metal, building, chemical, marine applications, and oil extraction and refining are a few industries where carbon steel is used. Pipelines and equipment, for example, can be severely corroded by such uses [9–10]. The standard practice of adding an inhibitor to carbon steel to prevent corrosion is to do so. Inhibitors are usually made up of organic and inorganic chemicals that adsorb on the metal surface and protect it from corrosion [11].

In the realm of corrosion inhibitors, organic type Schiff bases have shown promise in preserving carbon steel against corrosion in various harsh conditions [12–13]. Hugo Schiff (a German scientist and Nobel Prize laureate) discovered Schiff bases by condensing primary amines with carbonyl compounds [14]. They are also referred to as “imines,” “anils,” and “azomethine.” A functional group with a double carbon–nitrogen bond, where the nitrogen atom is linked to an alkyl or aryl group, distinguishes them. $R_1HC=N-R_2$ is their general formula, with R_1 and R_2 being aryls, alkyls, cycloalkyls, or heterocyclic groups that allow for different substitution processes [15].

Free-electron pairs produced by the metal surface's interaction with hetero atoms of the inhibitor structure, such as nitrogen, sulfur, and oxygen, are generally responsible for corrosion inhibition [16–17]. Additionally, since the π -orbital interacts with the metal's surface, compounds containing π -bonds have strong inhibitory properties. Schiff bases are corrosion inhibitors due to their “azomethane” group (C=N). Schiff bases applied to steel [18–19], aluminum [20], and copper [21–22] have been found to be effective in preventing corrosion in acidic environments.

Schiff bases as corrosion inhibitors have gained much interest in recent years since they are ecologically friendly and low-cost to make. This is to avoid unfavorable environmental consequences connected with the manufacturing and use of corrosion inhibitors while ensuring carbon steel's long-term durability, which has economic and operational benefits. Despite this, there is a paucity of literature about how Schiff bases prevent carbon steel corrosion under various working circumstances, particularly at the molecular level. Molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT) computations have been demonstrated to provide important advances to our knowledge of the fundamental processes governing molecular interactions between various substances and solid surfaces [23–24]. This can help with product selection and optimization for specific applications, such as corrosion inhibitors. Some researchers investigated the process of corrosion inhibition using DFT and MD theoretical methods [25–26]. Indeed, these numerical methods promise fundamental guidelines for tuning the physicochemical properties of molecules better at acting as inhibitors against specific materials that need to be protected from corrosion, which is a novel way of looking at this research line. The efficacy of 2-furaldehyde semicarbazone (FSC) Schiff base as a corrosion inhibitor of carbon steel in a 0.5 M sulfuric acid medium was examined in the current study. The inhibition efficacy at various inhibitor doses and temperatures was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization (PDP), and weight loss measures. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were used to verify the efficient deposition of the FSC protective coating onto the surface of carbon steel. Using adsorption thermodynamic models, density functional theory (DFT) calculations, and molecular dynamics (MD) simulations, a focused modeling campaign was conducted to clarify the adsorption process, the reactivity of FSC, and the interaction of FSC with the steel surface. MD simulations were used to supplement the experimental results and explain the inter-

molecular behavior and electronic interaction between the metal and the produced inhibitor molecule.

2. Materials and procedures

2.1. Synthesis of inhibitors

Ibrahim *et al.* [27] published a technique for synthesizing the FSC Schiff base. An ethanolic solution of 2-furaldehyde (9.6 g) was added dropwise to an aqueous solution (50 cm³) of semicarbazide chloride (11.15 g) and AcONa (20 g). After 1 h of refluxing, the FSC precipitated, was filtered, and then recrystallized from hot water. The reaction produces a product that is 85% pure and has a melting point of 461 K. Fig. 1 illustrates the optimum structure of the resultant molecule.

2.2. Carbon steel samples

XC38 carbon steel was utilized to create specimens and the working electrode for the gravimetric and electrochemical tests in the corrosion experiments. Before being submerged in the corrosive electrolyte solution, samples were mechanically abraded (using emery paper with a mesh/in grade ranging from 400 to 2000), washed with double distilled water followed by acetone, and lastly dried in hot air. Samples were cut into cylindrical shapes (D = 15 mm and H = 5 mm) and implanted in an inert resin with a 1.77 cm² exposed surface section for weight loss and electrochemical tests.

2.3. Corrosive working solutions

In the presence and absence of the FSC inhibitor, corrosive electrolyte solutions of 0.5 M H₂SO₄ were produced from laboratory-grade H₂SO₄ and distilled water. The inhibitor concentration was varied between 25 and 500 ppm.

2.4. Weight loss measurements

A thermostatic waterbath was used to regulate the temperature of cylindrical carbon steel samples submerged in a 0.5 M H₂SO₄ solution at a set concentration of the produced inhibitor. Temperatures at three distinct levels were studied (303, 313, and 323 K). For comparison, a blank solution (i.e., one without the inhibitor) was utilized. The specimens were taken out, washed with distilled water, and dried after a set time in the water. Steel samples were weighed using a Shimadzu AUW220D UniBloc Analytical Balance with a precision level of 10⁻⁵ g before and after treatment in corrosive solution. Experiments were done in triplicate at a constant temperature and inhibitor dosage, assuming the mean mass loss. This enabled the following Eqs to be used to calculate the corrosion rate (CR), degree of surface covering (θ), and inhibition efficiency (E_w) [28].

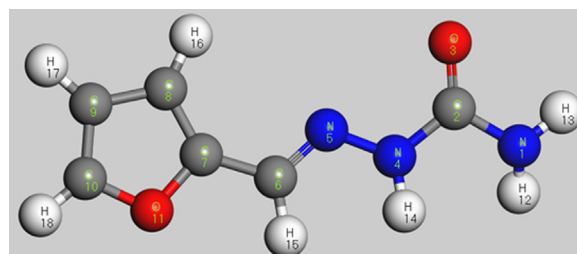


Fig. 1. Optimized molecular structure of FSC.

$$CR = \frac{\Delta W}{A \times t} = \frac{W_1 - W_2}{A \times t} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{CR - CR_{(i)}}{CR} \quad (2)$$

$$E_w(\%) = \frac{CR - CR_{(i)}}{CR} \times 100 \quad (3)$$

The weight of the sample (mg) before and after immersion in the corrosive solution, the carbon steel sample area (cm²), and the immersion duration (h) are represented by W₁, W₂, A, and t, respectively; CR and CR_(i) are the corrosion rate (mg cm⁻²h⁻¹) before and after inhibitor addition, respectively.

2.5. Electrochemical study

A three-electrode configuration was used for the electrochemical experiments, with carbon steel as the working electrode (WE), platinum as the counter-electrode (CE), and a saturated Ag/AgCl as the reference electrode (RE). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed using a potentiostat-galvanostat (SP 300) and EC-Lab software computer. Before the measurement, the WE was immersed in the corrosive solution for an hour (0.5 M H₂SO₄). EIS measurements were taken at the open circuit potential with a frequency window of 50 kHz to 10 MHz and an amplitude of 10 mV. The potentiodynamic polarization curves were produced with a scan rate of 1 mV s⁻¹ across a potential range of -200 to +200 mV.

The corrosion inhibition effectiveness was calculated using electrochemical experiments and was found to be [29]:

$$E_{icorr}(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (4)$$

i_{corr}^0 and i_{corr} , the solution current density in the absence and presence of the inhibitor calculated from the Tafel plot.

The polarization resistance $R_p(\Omega\text{cm}^2)$ was determined using the Stern-Geary correlation:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.30 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

β_a and β_c are the Tafel slopes, respectively, anodic and cathodic.

The following values of polarization resistance were used to calculate FSC inhibition efficiency:

$$E_{Rp}(\%) = \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p} \times 100 \quad (6)$$

R_p^0 and R_p are the polarization resistance values of the system before and after the inhibitor addition, respectively.

2.6. Adsorption isotherms

The adsorption isotherm is commonly used to obtain important information on metal surface/inhibitor interactions at a given temperature. The inhibitor's ionization, polarization, and adsorption on the metal surface are essential factors in mild steel protection [30–31]. In this context, Langmuir, Temkin, and Frumkin adsorption isotherms [32–33] were used to evaluate the connection between surface coverage, θ defined by adsorbed inhibitor molecules and equilibrium concentration of the inhibitor in the liquid phase, C.

The Langmuir isotherm in its reads:

$$\theta/(1 - \theta) = b C \quad (7)$$

The Langmuir adsorption constant is b.

The following equation expresses the Temkin adsorption isotherm:

$$\exp(-2a\theta) = K_T C \quad (8)$$

K_T : Constant of Temkin; the sign of the molecular interaction coefficient, a , is synonymous with attraction or repulsion on the adsorbed layer.

Frumkin isotherm is defined as follows:

$$(\theta/(1 - \theta))\exp(-2\alpha\theta) = K_F C \quad (9)$$

K_F : Constant of Frumkin; the coefficient α represents the lateral interaction.

2.7. Characterization of the surface

The samples utilized in the various characterizations were submerged in an acidic solution, H₂SO₄ (0.5 M), for 24 h at 298 K, with or without the FSC inhibitor (500 ppm). After that, the materials were removed, cleaned, and dried with double-distilled water.

The morphological changes produced by corrosion on the carbon steel surface were monitored using SEM analysis. An FEI Quanta 250 model equipment with a 20 kV acceleration voltage generated the SEM pictures.

The chemical composition changes on the carbon steel surface were investigated using the X-ray fluorescence (XRF) method. A ZSX Primus ii Rigaku equipment was used to do the XRF analysis.

X-ray photoelectron (XPS) examination was performed on the pure FSC and the steel surface-treated with 500 ppm FSC with AlK α (1486.6 eV) radiation. XPS measurements were carried out in Kratos Axis Ultra equipment. The high-resolution spectra were obtained with a resolution of 0.9 eV at pass energy of 20 eV. The binding energies of the charge shift were corrected using the 284.4 eV C1s line.

3. Theoretical study

3.1. Quantum calculations

The DFT-B3LYB method with the basis set TZVP implemented in the Turcopole program package was employed to optimize the FSC compound structure and carry out the quantum chemical calculations [34]. Materials Studio (MS) for further DFT computations at the level of generalized gradient approximation (GGA-BP) and the basis for double numeric polarization (DNP) was also adopted [7,35]. Calculations were conducted in a liquid phase as a Conductor-like Screening Model for Real-Solutions (COSMO-RS) [7,34–35]. The Fukui functions were determined using the Dmol3 module to investigate nucleophilicity and electrophilicity [35].

Equations of hardness η and electronegativity χ (chemical potential) have been given based on the ground state energies of ionization (I) and the electron affinity (A) values for FSC [35]:

$$\chi = -\mu = \frac{I + A}{2} \quad (10)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (11)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (12)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (13)$$

where μ is the chemical potential, and E_{HOMO} and E_{LUMO} represent the energy of HOMO and LUMO orbitals, respectively.

The chemical proton affinity (PA) is proportional to the chemical potential value, which means that calculating the chemical potential is considered a test for proton affinity.

Softness (σ) is the reciprocal of the hardness, and it is commonly recognized as a parameter closely related to the polarizability:

$$\sigma = 1/\eta \quad (14)$$

The electrophilicity index (ω) of ions, atoms, and molecules is calculated from the electronegativity and hardness values as [35]:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (15)$$

The fraction of electrons transferred (ΔN) from the inhibitor molecule to the surface of the carbon steel sample is calculated in corrosion studies [35]:

$$\Delta N = [\phi - \chi_{inh}]/[2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})] \quad (16)$$

where ϕ , χ_{inh} , η_{inh} and η_{Fe} are the work function, electronegativity of inhibitor, the hardness of inhibitor, and hardness of (Fe) metal, respectively. η_{Fe} value is taken equal to 0 ($I=A$ for bulk metals). The work function for Fe (110) surface is 4.82 eV [35].

3.2. Molecular dynamics (MD) simulations

The Material Studio' Forcite module was used to carry out MD simulations [35]. The iron structure was imported from the software database. It was then cleaved along (110) plane, and a slab of 15 Å length was obtained. The MD model consists of a top layer for the solvent and a frozen bottom layer of the Fe(110). The solvent layer was constructed using one inhibitor molecule, sulfate (10) ions with their counter ions, hydronium (10), and water molecules (100). Both layers were placed in a simulation box ($15.20 \times 18.169 \times 43.43 \text{ \AA}^3$). The system was first optimized using the SMART minimizer algorithm until the energies and temperature reached a steady-state under periodic boundary conditions and the COMPASS force field. Electrostatic interactions were calculated using the Ewald summation technique with an Ewald precision of $1.0 \times 10^{-4} \text{ kcal mol}^{-1}$ and a buffer width of 0.5 Å. The atom-based summation approach was used to calculate the Van der Waals interactions, a cut-off of 15.5 Å, and the buffer width of 0.5 Å. After the optimization step, the simulation model was submitted to MD, performed using the Andersen thermostat method under the canonical NVT set (constant N, T, and V) at $T = 298 \text{ K}$ [35]. The simulation was performed with a time step of 1 fs and a total time of 2 ns. On MD's trajectory after simulation, the radial distribution function, also known as the pair correlation function, was determined to study the interaction between the inhibitory molecule and iron surface.

4. Results and discussion

4.1. Electrochemical measurements

4.1.1. Open circuit potential (OCP) measurements

The carbon steel samples were given a 60-minute stabilization interval before OCP measurements to make it simpler to get a stable OCP result. In a corrosive solution of 0.5 M H_2SO_4 , Fig. 2 shows the XC38 steel OCP with and without the FSC inhibitor. After immersion, all systems quickly stabilized their potential, reaching a steady-state in 15–30 min. As the FSC concentration was raised, OCP began to move toward more positive values. This implies that the inhibitor acts as a deterrent to the corrosive processes occurring on the metal surface in sulfuric acid solution (iron oxidation and hydrogen ion reduction) [36–37]. This is consistent with earlier findings on the increase in corrosion activation energy when the inhibitor is present. The positive change in OCP might be attributed to the inhibitor's adsorption on the metal surface, decreasing the amount of steel exposed to the corrosive solution. From all of

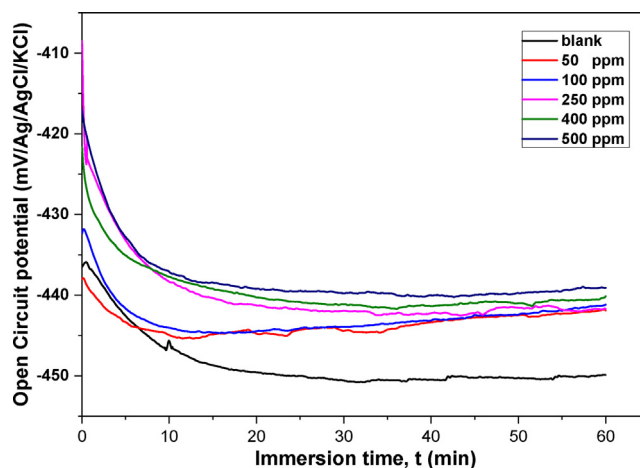


Fig. 2. Open circuit potential (OCP) of the XC38 steel at different concentrations of FSC.

these distinctions, it is possible to deduce that the inhibitor is mixed-type [38].

4.1.2. Polarization analysis

Fig. 3 illustrates the potentiodynamic polarization curves (Tafel curves) for XC38 steel in an acidic solution and different FSC inhibitor concentrations in a blank sample. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), polarization resistance (R_p), anodic Tafel slope (β_a), and cathodic Tafel slope (β_c) may all be determined using extrapolation of Tafel polarization curves. Eqs (4) and (5) were used to calculate inhibition efficiency in electrochemical studies (6). Table 1 shows a summary of the parameters retrieved. According to the data, as the inhibitor concentration increases from 50 to 500 ppm, I_{corr} decreases from 0.695 to 0.123 mA cm^{-2} . On the other hand, polarization resistance increases with FSC concentration, with R_p being 5.8 times greater at 500 ppm FSC than the blank sample. The adsorption shields the metal against corrosion in adverse conditions, resulting in inhibition effectiveness of around 82 percent at 500 ppm of the inhibitor [39–40]. Table 1 further shows that the most significant change in E_{corr} values is 23.1 mV, much less than $\pm 85 \text{ mV}$ when comparing the inhibited and uninhibited systems. This indicates that the inhibitor influenced both anodic and cathodic processes, implying that this Schiff base (inhibitor) is a mixed (anodic/cathodic) inhibitor [41–42]. Furthermore, the inhibitor's adsorption resulted in a minor change

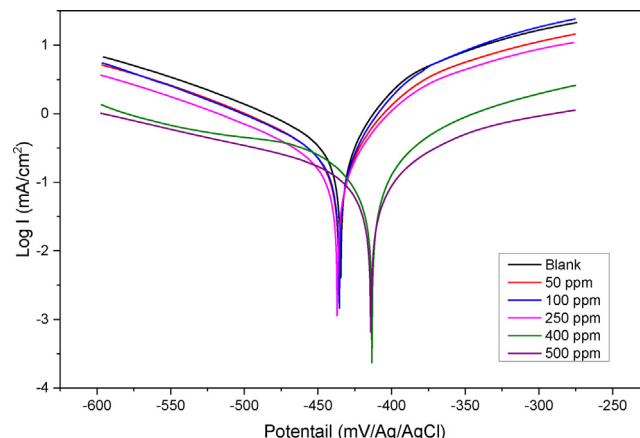


Fig. 3. Polarization curves of XC38 steel in 0.5 M H_2SO_4 solutions with various amounts of FSC.

Table 1
FSC, polarization parameters for XC38 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄.

Parameter	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mAcm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mVdec ⁻¹)	E_{icorr} (%)	E_{Rp} (%)
Blank	-428.9	0.695	29.2	129	151.7	-	-
50 ppm	-435.7	0.516	40.96	88.5	127.1	25.76	28.71
100 ppm	-435.6	0.415	45.04	87.2	130.8	40.22	35.16
250 ppm	-436.9	0.27	72.53	96.7	139.6	61.15	59.74
400 ppm	-413.8	0.19	105.8	81.6	300.0	72.66	72.4
500 ppm	-414.1	0.123	170	273.6	583.6	82.26	82.82

in both the anodic (β_a) and cathodic (β_c) Tafel slopes, confirming that the inhibitor controls reactions at both the anode and cathode electrodes [43]. These results imply that FSC interacts with the XC38 steel surface in a 0.5 M H₂SO₄ solution, blocking the active sites and improving the metal's corrosion resistance [44–45].

4.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Fig. 4 shows the results for the EIS steel XC38/H₂SO₄ (0.5 M acid concentration) solution interfaces at various FSC concentrations. The “Nyquist plot” depicts the imaginary part of impedance (Z_i) vs. the real component of impedance (R_i) for each frequency (Z_r).

The semicircular forms seen in Nyquist diagrams suggest that, while corrosion is occurring, a significant charge transfer process occurs in the studied system [46–47]. The size of these semicircles grows as the inhibitor concentration rises, improving metal corrosion resistance and decreasing corrosion rates [48–49].

The metal-electrolyte interface, defined by a double electric layer, is sensitive to changes in structure or composition when a new chemical (inhibitor) is introduced. This means that double-layer capacitance measurements (before and after corrosion inhibitor inclusion) might aid in the monitoring of inhibitor adsorption [50].

Fig. 5 depicts the equivalent electrical circuit corresponding to the EIS data. The constant phase element (CPE) replaces the double-layer capacitance in Nyquist plots when looking at depressed capacitive loops. In the corrosion sector, it is commonly recognized to utilize the CPE in the equivalent circuit. Dynamic electrochemical processes and microscopic material characteristics (local charge inhomogeneity and surface imperfections) are intimately connected to macroscopic impedance [51–52]. The double-layer constant phase elements (CPE), solution resistance, and charge transfer resistance are the elements that define the equivalent circuit. The equation below represents CPE impedance:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^a} \quad (17)$$

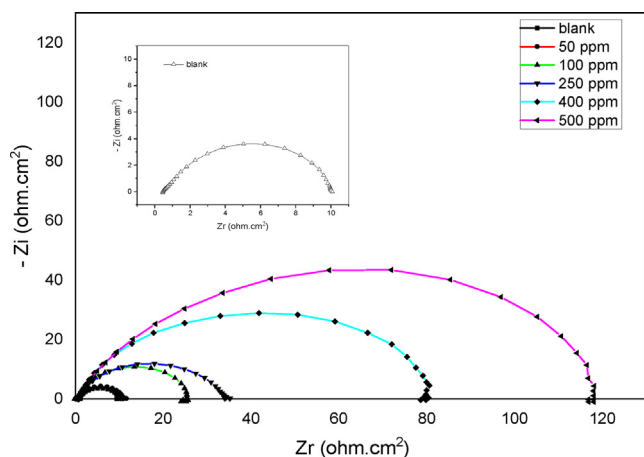


Fig. 4. Nyquist plots for carbon steel in the acidic solution at different FSC concentrations.

The CPE magnitude, angular frequency, CPE exponent, and imaginary unit are represented by Q , ω , a , and j , respectively. The CPE can alternatively be thought of as a perfect capacitor. The results show that the inhibitor adsorbs on the metal surface, forming a protective layer. This film also helps increase the thickness of the electric double layer and lower the dielectric constant of the solution, which improves corrosion resistance [49].

The R_s , R_{ct} , R_d , and CPE_{dl} components of the circuit (Fig. 5(a) and (b)) represent the solution resistance, charge transfer resistance, diffuse layer resistance, and constant phase element of the double layer, respectively.

4.2. Gravimetric analysis

4.2.1. Effect of the inhibitor concentration

In a solution of 0.5 M H₂SO₄ at 293 K for 48 h, gravimetric tests on carbon steel corrosion were performed in the presence or absence of FSC inhibitor (concentrations ranging from 25 to 500 ppm). Fig. 6 shows that FSC is an efficient corrosion inhibitor, as seen by the monotonic drop-in corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (E_w) increase as inhibitor concentration increases. When comparing data obtained in the absence of inhibitor to those obtained at the maximum FSC concentration, CR was decreased by more than one order of magnitude. At 500 ppm FSC, E_w is around 92%. The inhibitor shields the metal from the aggressive acidic media, most likely by creating a layer adsorbed on the carbon steel surface (Fe-FSC complex that prevents dissolution) [53–54].

4.2.2. Effect of temperature

4.2.2.1. Corrosion parameters. Fig. 7(a) and (b) show the corrosion rate and inhibition efficiency for samples submerged for 2 h in a 0.5 M H₂SO₄ solution at 303, 313, and 323 K, respectively. At a constant FSC concentration, the inhibition efficiency drops while the corrosion rate increases with increasing temperature. On the other hand, at 500 ppm FSC, the CR increased five times when the temperature increased from 303 to 323 K. This is due to inhibitor desorption or, more likely, thermal breakdown of the FSC structure at elevated temperatures, exposing a larger surface area of carbon steel to acidic corrosive attack (i.e., a minor coverage degree at a greater temperature level). This suggests that the inhibitor molecules are physisorbed to the steel surface [55–56]. Finally, the rise in FSC concentration is good for increased corrosion resistance. E_w reaches a maximum level of approximately 89% at 500 ppm and 303 K, according to the previously described pattern at 293 K.

4.2.2.2. Corrosion thermodynamic parameters. The Arrhenius and transition state equations may deduce essential energy and thermodynamic parameters while explaining the temperature influence on corrosion results. The Arrhenius equation, in particular, allows for the calculation of the corrosion process' activation energy (E_a^c) [57]:

$$CR = A \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) \quad (18)$$

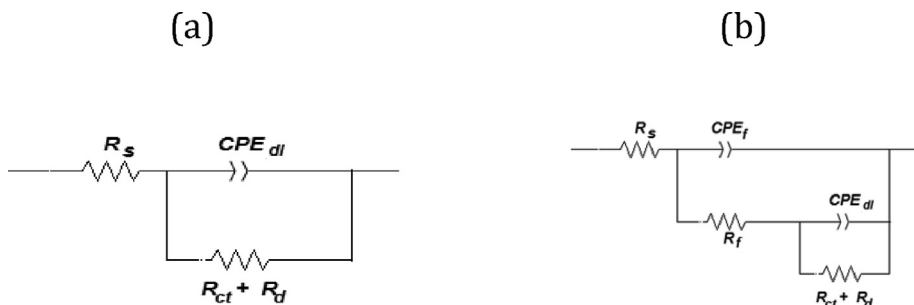


Fig. 5. Equivalent Electrical circuit a) Solution without inhibitor (Blank) and b) Solution containing FSC.

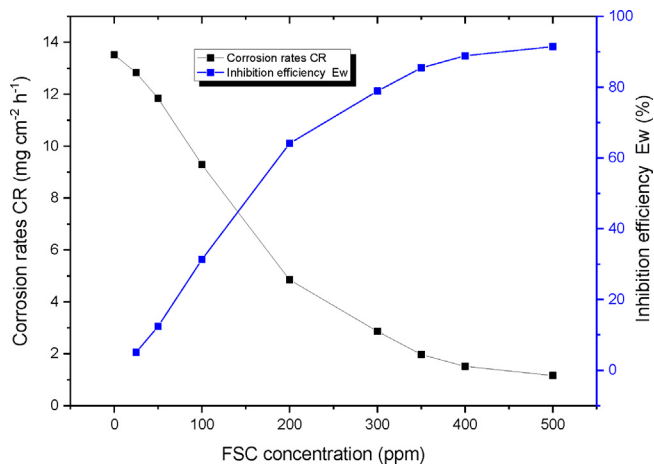


Fig. 6. Corrosion rates and inhibition efficiency for steel samples vs. FSC concentration after 48 h of immersion.

The corrosion rate (as measured by the weight loss technique) and the Arrhenius pre-exponential factor (mg cm⁻²h⁻¹) are represented by CR and A.

The thermodynamic parameters enthalpy of activation, ΔH_a^o and entropy of activation, ΔS_a^o were calculated using the transition state equation [58].

$$CR = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^o}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^o}{RT}\right) \quad (19)$$

The Avogadro's number is N, and the Planck constant is h.

Table 2 presents the activation energies values for XC38 determined from fitting corrosion rate data to the linearized versions of

Eq. (17) (see Fig. 8) and Eq. (18) (see Fig. 9). The data were obtained at various inhibitor doses in an acidic medium.

The activation energy in the presence of FSC is more significant than in the absence of FSC, suggesting that the dissolving process of XC38 carbon steel in acidic conditions is delayed [59]. Inhibition adsorption forms a thick layer on the metal surface, which explains why corrosion activation energy is more significant in inhibited systems [60] and the presence of physical adsorption phenomena by producing an electrostatic adsorptive film on the metal surface [61].

The positive values of ΔH_a^o indicate that the corrosion process is endothermic and that the higher the FSC concentration the more the dissolution of XC38 carbon steel in the presence of the inhibitor is more energy demanding [62]. The activation entropy in the presence of FSC was higher than when it wasn't (in both cases, the values were negative).

Calculating activation parameters from corrosion rate data elucidates the inhibitor adsorption mechanism on metal surfaces. The activation energy was somewhat higher in the presence of FSC than in its absence. According to the Arrhenius equation, higher activation energies result in increased temperature variation in the reaction rate. This accounts for the temperature-dependent variation in reaction rate seen in the absence and presence of inhibitor. For both the uninhibited sample and FSC, the rate of corrosion increased with temperature. Chemisorption occurs when the E_a^o and ΔH_a^o levels of the inhibited system are equal to or less than those of the uninhibited system, while physisorption occurs when those values are higher [63]. The table demonstrates that chemisorption is preferable than physisorption. The drop in the preexponential frequency component may account for the pace at which corrosion decreases with increasing inhibitor concentration. ΔS_a^o is negative in the absence of FSC and much more in its presence (Table 2). This indicates that the rate-determining transition state is more ordered than the reactants, and that an inhibitor

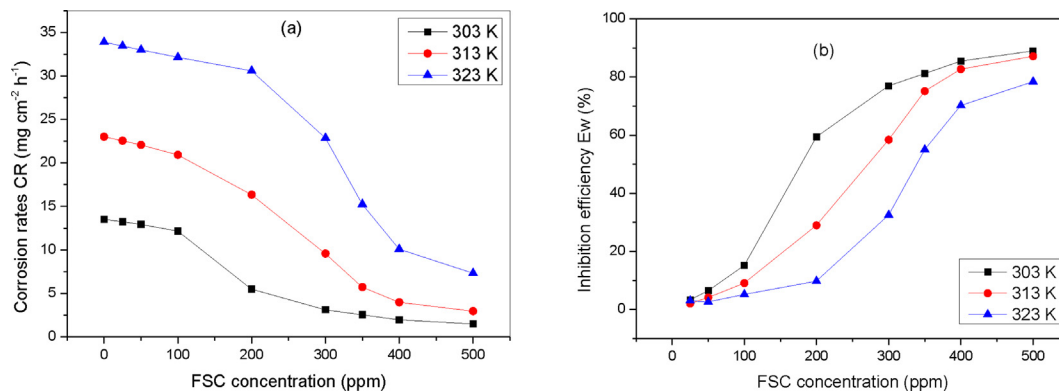


Fig. 7. The influence of FSC concentration at various temperatures on (a) corrosion rate and (b) inhibition efficiency.

Table 2
Activation thermodynamic parameters at different FSC concentrations

C(ppm)	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a^\ddagger (kJmol ⁻¹)	ΔS_a^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Blank (Uninhibited)	37.413	34.810	-174.268
25 ppm	38.202	35.600	-171.915
50 ppm	39.034	36.431	-169.445
100 ppm	41.927	39.333	-160.674
200 ppm	70.003	67.401	-73.826
300 ppm	81.136	78.534	-42.067
350 ppm	72.747	70.145	-71.997
400 ppm	66.412	63.809	-95.110
500 ppm	64.757	62.155	-102.925

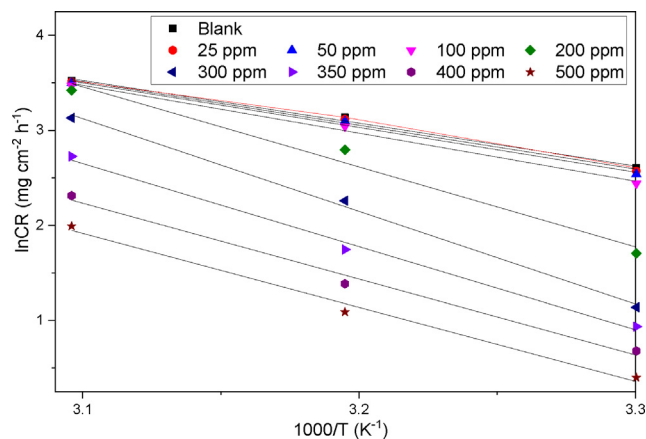


Fig. 8. Arrhenius plots of $\ln(CR)$ vs. $1000/T$.

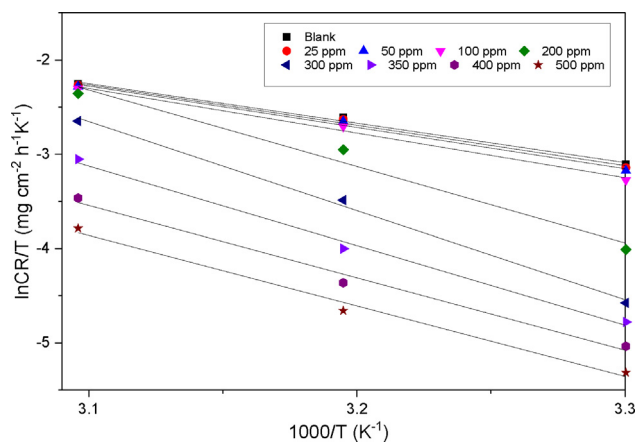
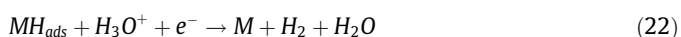


Fig. 9. Transition-state plots of the $\ln(CR/T)$ versus $1000/T$.

layer on the metal surface enhances the degree of order. This is explained by the exact hydrogen evolution mechanism (eqn (19)–(21)) and inhibitor adsorption on the metal surface [64–65]:



In general, when the cathodic Tafel slope is close to -120 mV dec^{-1} for Fe in acidic solution, the first reaction, which is a surface-catalyzed charged transfer reaction and designated as the Volmer reaction, is considered to be the rate determining step. Fol-

lowing the cathodic Tafel slope tabulated in Table 1, we may presume that in the present case, the reaction shown in eqn (19) is the rate determining step. In fact, all these intermediate steps lead to a decrease in the randomness in their corresponding transition states, which is reflected in the negative value for ΔS_a^\ddagger . Again, the more negative value of ΔS_a^\ddagger in the presence of the inhibitor can be explained in terms of the blocking of the cathodic and anodic reaction sites by the inhibitor molecule. For occurrence of any type of surface reaction, reactants require closer approach or interaction with a metal surface possessing an inhibitor layer, resulting in more order during the intermediate stages of the reaction. This also results in a decrease in the pre-exponential frequency A. Additionally, at 300 ppm FSC, the ΔS_a^\ddagger value becomes less negative (increases) and the ΔH_a^\ddagger value drops, indicating an increase in disorder at the metallic surface. This strongly suggests that 300 ppm is the saturation level and that it is more than enough to provide the corrosion preventing effect.

4.2.2.3. Thermodynamics of adsorption. Adsorption isotherm analysis can help researchers learn more about the inhibitor's adsorption process and its interaction with the carbon steel surface [66–68]. Weight loss data on corrosion were evaluated using Langmuir (Fig. 10(a)), Temkin (Fig. 10(b)), and Frumkin (Fig. 10(C)) adsorption isotherms. The Frumkin isotherm ($R^2 > 0.99$), according to statistical analysis of fits, was the most accurate model (Table 3). According to these results, water molecules are driven away from carbon steel surfaces by FSC molecules [69]. For values of $\alpha > 0$ and $\alpha < 0$, respectively, the lateral interaction parameter (α) implies attraction or repulsion between adsorbed species. Similar to the Langmuir isotherm [69–70], if $\alpha = 0$, no contact exists. Table 3 lists the lateral interaction parameter (α) values and the adsorption equilibrium constant (K_{ads}). The following equation was used to determine the values of the standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}°) using K_{ads} [71]:

Adsorption isotherm analysis may assist researchers in deciphering the adsorption mechanism of the inhibitor and its interaction with the carbon steel surface [66–68]. Langmuir (Fig. 10(a)), Temkin (Fig. 10(b)), and Frumkin (Fig. 10(C)) adsorption isotherms were used to determine weight loss due to corrosion. According to statistical examination of fits, the Frumkin isotherm ($R^2 > 0.99$) was the most accurate model (Table 3). According to these findings, FSC molecules push water molecules away from carbon steel surfaces [69]. For values $\alpha > 0$, the lateral interaction parameter (α) denotes attraction (repulsion for $\alpha < 0$) between adsorbed species leading to a type of pitting corrosion due to the presence of different impurities in the soil solution. Pitting corrosion is attributed to the corrosion attack at different points on the same metal at different potentials as the potential difference is caused by the presence of impurities in the solution [10].

As with the Langmuir isotherm [69–70], if $\alpha = 0$, there is no contact. The values of the lateral interaction parameter (α) and the adsorption equilibrium constant (K_{ads}) are listed in Table 3. The standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}°) was determined [71].

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (23)$$

where the molar concentration of water is 55.5. ΔG_{ads}° negative values suggest that FSC molecules spontaneously adsorb on the XC38 steel surface [72]. ΔG_{ads}° values less than -20 kJ mol^{-1} are usually due to the electrostatic interaction between charged and metal molecules (physisorption). With levels less than -40 kJ mol^{-1} , a coordinate kind of bond is formed (chemisorption): inhibitor and steel surface share or transfer charges [73]. The Frumkin isotherm

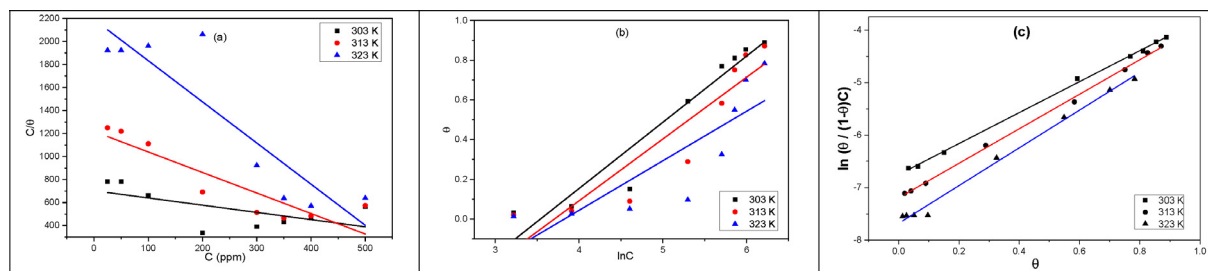


Fig. 10. Isotherms at different FSC concentrations of a) Langmuir b) Temkin c) Frumkin.

Table 3

Temperature effect on adsorption thermodynamic parameters

T(K)	R ²	α	K _{ads} (Lmol ⁻¹)	ΔG _{ads} ^o (kJmol ⁻¹)	ΔH _{ads} ^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS _{ads} ^o (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
303	0.998	1.474	180.007	-23.199		
313	0.998	1.644	114.663	-22.791	-37.255	-49.057
323	0.992	1.797	70.527	-22.214		

plot was used to produce K_{ads} values, which were then linked to the standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}^o) as follows:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT}\right) \quad (24)$$

The Gibbs-Helmholtz equation was used to calculate the enthalpy of adsorption, ΔH_{ads}^o , and the entropy of adsorption, ΔS_{ads}^o :

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T\Delta S_{ads}^o \quad (25)$$

Another calculation method is to take the slope and intercept of the $\ln(K_{ads})$ plot versus $1000/T$ (Fig. 11):

$$\ln(K_{ads}) = \frac{-\Delta H_{ads}^o}{RT} + \left(\frac{\Delta S_{ads}^o}{R} + \ln \frac{1}{55.5}\right) \quad (26)$$

Table 2 shows the estimated values of ΔG_{ads}^o , ΔH_{ads}^o and ΔS_{ads}^o at various temperatures. Table 2 shows that positive values imply attractive lateral interactions in the adsorbed layer, more pronounced at higher temperatures. The temperature rise causes a drop in the adsorption equilibrium constant, and K_{ads} is lowered by a factor of around 2.5 from 303 to 323 K, as predicted by earlier measurements. As a result, the inhibitor tends to desorb from the carbon steel surface [74–75].

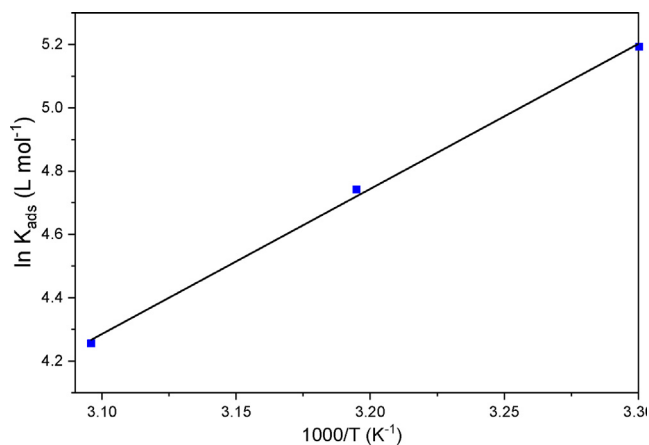


Fig. 11. Temperature's effect on K_{ads} .

The ΔG_{ads}^o values observed in this work range from -23.199 kJ/mol to -22.214 kJ/mol, showing a spontaneous process including physisorption and forming an adsorbed FSC layer that shields the metal from corrosion via inhibitor-metal electrostatic interactions [76–79]. As predicted for physisorption, the negative value of ΔH_{ads}^o indicates that the process is exothermic. Finally, the ΔS_{ads}^o value is strikingly negative, implying a significant connection between the FSC and the carbon still surface, as well as a decrease in entropy following adsorption [80].

4.3. Surface characterization

4.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 12 illustrate the surface morphology of XC38 carbon steel. After immersion in the acidic solution in the absence of the inhibitor, the carbon steel surface micrographs show an aggressive attack (Fig. 12 (b)). The metal surface has fractures and pits, indicating that the solution's corrosive attack has severely harmed it. In comparison to the (b) sample (Fig. 12(b)), the addition of 500 ppm of the inhibitor to the solution (Fig. 12(c)) resulted in a smoother and more compact surface with very few noticeable fractures and pits, showing that the metal was successfully protected against corrosive attack. The discrepancy might be explained by the deposited FSC molecules covering the working electrode's steel surface [37]. This demonstrated that an effective protective layer of the tested inhibitor was adsorbed on the metal surface and was influential in inhibiting corrosion.

4.3.2. X-ray fluorescence (XRF)

Table 4 shows the mass percentages of chemical components in XC38 carbon steel before, after, and in the presence of 500 ppm FSC following a 24-hour immersion in an acidic solution without an FSC inhibitor. The results demonstrate an increase in carbon content on the metal surface before and after immersing XC38 in the acid solution, which might be due to the organic inhibitor adsorption on the metal surface in the presence of FSC. On the other hand, the absence of the inhibitor resulted in a nearly 12-% reduction in iron, which may be attributed to the severe corrosion process. This impact is significantly reduced when FSC is introduced to a system (Fe content is as high as 95.5% vs. 98.4% for the parent sample). Furthermore, no corrosion chemicals were discovered on the carbon steel surface, suggesting that a protective layer (adsorbed inhibitor film) had formed on the metal surface [81–83].

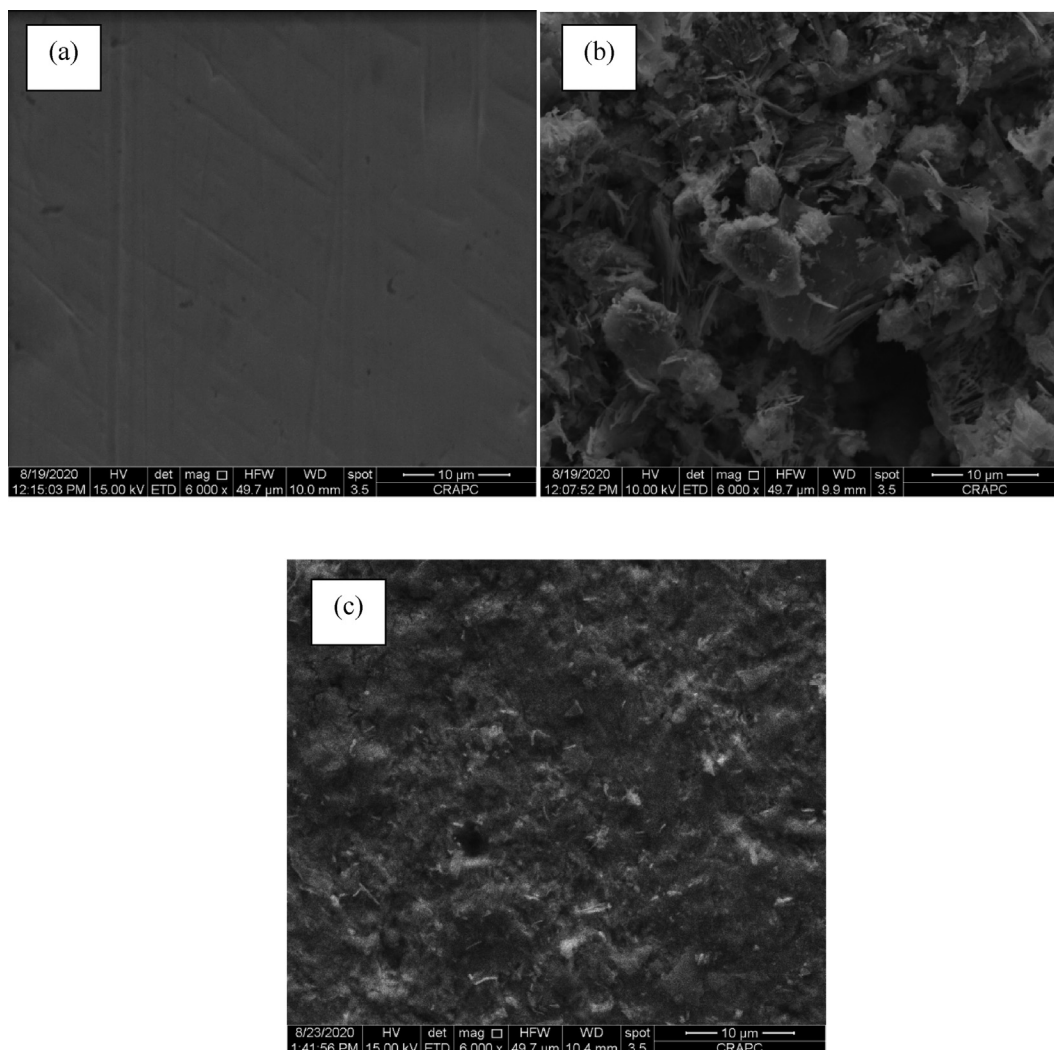


Fig. 12. SEM images of the carbon steel surface a) before immersion H_2SO_4 , b) after immersion in H_2SO_4 without FSC, c) after immersion in H_2SO_4 and 500 ppm FSC.

Table 4

XRF studies of the various components of the XC38 carbon steel

Elements	XC38 steel before immersion (wt. %)	XC38 steel after immersion in H_2SO_4 (wt.%)	XC38 steel after immersion in (H_2SO_4 + FSC) (wt.%)
C	0.37	0.456	0.786
Ti	0.011	1.094	0.823
Si	0.23	0.116	0.185
Cr	0.077	1.059	0.756
S	0.016	0.018	0.017
Mn	0.68	0.786	0.423
Fe	98.388	86.154	95.542
Co	0.009	0.012	0.011
Ni	0.059	1.252	0.401

4.3.3. XPS analysis

The XPS measurement was performed at 298 K after 24 h of immersion in 0.5 M H_2SO_4 on pure FSC and steel treated with 500 ppm of FSC. C1s, N1s, S2p, O1s, and Fe2p for the FSC-treated steel surface were obtained from XPS spectra of pure FSC and C1s, N1s, S2p, O1s, and Fe2p for the FSC-treated steel surface. A deconvolution fitting technique was performed in all XPS spectra to reveal the complex forms for the associated species (Fig. 13).

Fig. 13(a) and (b) show three deconvoluted peaks in the C1s core level spectra. The first is at 284.48 eV for pure FSC (Fig. 13a) and 284.53 eV for FSC-treated carbon steel (Fig. 13b), which is attributed to the existence of $-C=C/-C-C$ in aromatic rings [84]. Carbon atoms linked to nitrogen atoms ($C-N/C=N$) and sulfur atoms ($C-S$) are responsible for the second peak, situated at 285.78 eV for pure FSC and 286.03 eV for both FSC-treated carbon steel. For pure FSC and FSC-treated carbon steel, the third contribution emerges at 288.38 eV and 288.13 eV, respectively, corresponding to the $C=N^+$ with varying intensities [85]. All of the peaks above indicate that the FSC molecule was adsorbed on the steel surface.

The deconvoluted O1s spectra for pure FSC (Fig. 13c) reveal two significant peaks at 531.38 and 533.28 eV, respectively, indicating the existence of $C=O$ and $C-OH$ bonds [86]. The O 1s spectra for FSC-treated carbon steel, on the other hand, could be divided into three distinct peaks (Fig. 13(d)): (i) The oxygen atom linked to Fe (III) in the Fe_2O_3 and/or Fe_3O_4 oxides is responsible for the peak at 529.06 eV [87], (ii) OH of $FeOOH$ [88] is responsible for the peak at 531.13 eV and (iii) The oxygen in the adsorbed water might explain the peak at 532.43 eV [88].

Fig. 13(e) depicts the deconvolution of the N 1s spectrum for pure FSC, revealing one component at 399.7 eV that may be attributed to the $=N-$ structure [89]. Despite this, the high-resolution N 1s spectra of the XC38 treated by FSC showed two peaks at BE

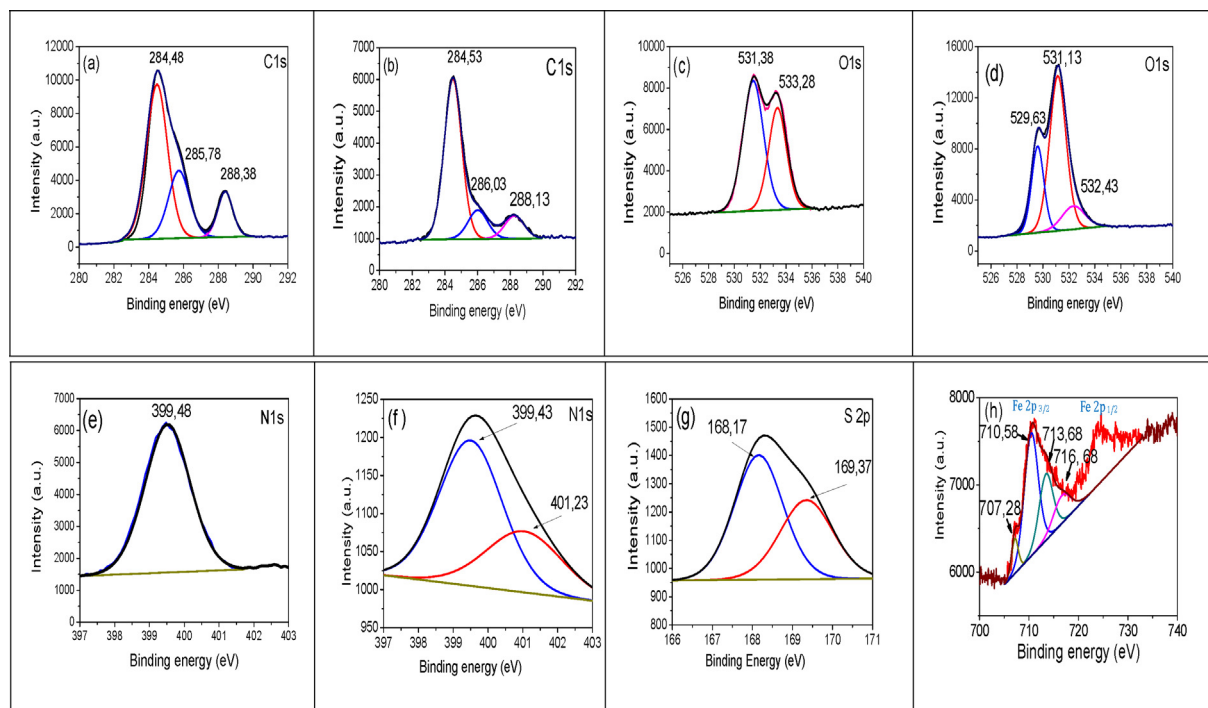


Fig. 13. The XPS deconvoluted profiles of pure FSC (a) C 1s, (c) O 1s, (e) N 1s and for FSC/Carbone steel (b) C 1s, (d) for O 1s, (f) N 1s (g) S 2p and (h) Fe 2p.

399.43 and 401.23 eV, as shown in Fig. 13(f). Pure FSC contains significantly variable quantities of nitrogen species, including C–N and the unprotonated N atom (=N-structure) [90]. The nitrogen cooperation with the steel surface causes the peaks following adsorption. Furthermore, the N-Fe bonds can induce peak shifts to higher binding energies than the uncoordinated =N– structure [91], suggesting that the FSC is adsorbed on the XC38 surface.

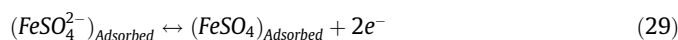
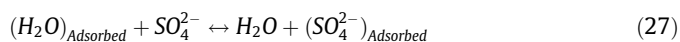
Fig. 13(g) shows the S 2p high-resolution XPS spectra for XC38 steel after immersion in inhibited solution, which reveals a single signal corresponding to the doublet $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ in the range of 168.17–169.37 eV, indicating SO_4^{2-} ions.

The Fe 2p spectra for FSC-covered carbon steel surfaces display two doublets (Fig. 13(h)) associated with high-energy ghost structures suggesting subsequent steel surface oxidation: 711 eV (Fe $2p_{3/2}$) and 724 eV (Fe $2p_{1/2}$).

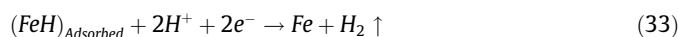
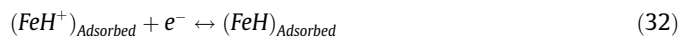
There are four peaks in the Fe $2p_{3/2}$ XPS spectra after deconvolution. The initial peak detected at low binding energy (707.28 eV) is due to iron nitrides (Fe_xN), indicating that the deconvolution above N 1s is correct (Fig. 13(f)). Ferric compounds such as $Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeSO_4/FeOOH$ [53] are responsible for the two significant peaks at 710.58 eV and 713.68 eV. The Fe (III) satellite feature is responsible for the last peak at BE = 716.68 eV [91].

4.4. Mechanism of inhibition

The presence of N1s peaks and a shift of the N1s peak to higher binding energy in the inhibited sulfuric acid solution confirms the adsorption of the FSC layer onto the steel surface. The interaction of protonated inhibitor molecules with iron on a steel surface must be thoroughly understood. In sulfuric acid solutions, the anodic electro-dissolution reactions of iron are represented as follows [92–93]:



In the presence of excess, SO_4^{2-} ions that are first adsorbed onto the positively charged metal surface, the reaction Eq. (28) is also anticipated to proceed extremely fast [92]. Inhibitor, on the other hand, interacts with Fe (II) to create the anticorrosive complex [$FeSO_4^{2-}$, Inhibitor⁺]. This strong layer prevents aggressive ions from the majority of the corrosive solution from reaching the surface of XC38 steel. The process of cathodic hydrogen evolution is as follows [94]:



Then, in competition with H^+ ions, Inhibitor⁺ molecules can be adsorbed at cathodic sites of XC38 steel, resulting in the decrease of H^+ ions and the evolution of H_2 gas [95].

Table 5
The liquid-phase reactivity descriptors

Descriptor	FSC	Protonated FSC
E_{HOMO}	−5.1973	−2.272
E_{LUMO}	−2.3075	−1.493
E_{gap}	2.8898	0.779
χ	3.7524	1.883
η	1.4449	0.390
ω	4.872	4.549
ΔN	0.3694	3.771

4.5. Theoretical study

4.5.1. Quantum calculations

The FSC molecule characteristics determined from quantum chemistry computations are shown in Table 5. These electronic characteristics may aid in the prediction of FSC reactivity on steel surfaces. Fig. 14(a) and (b) demonstrate that the HOMO orbitals are concentrated around the double bond N(5)=N(6), the simple bounds C(7)—C(8) and C(9)—C(10) and the atoms N(1) and O(3) whereas the LUMO orbitals focus on the simple bounds C(2)—N(4) and C(6)—C(7) and the atoms C(8), C(10) and O(11) and also on O(3) and N(1). Centralized electrical concentrations in the heteroatomic oxygen and bonding establish physical and chemical bonds with an electrophilic molecule like iron atoms [89]. The higher HOMO and LUMO orbital energies in the FSC molecule demonstrate the capacity of both donor and acceptor sites to exchange electrons with metal d-orbitals (from/to) as well as a back-donating bond.

According to the calculated values for the solvated inhibitor molecule (neutral and protonated forms), the protonated form (more active) has a lower gap energy and hardness and a larger N value than the neutral form. This demonstrates the protonated form's superior performance when compared to the neutral form. This refers to the fact that the inhibition occurs in the protonated (in acid medium) state. The double bond C(6)=N(5) (see Fig. 1) is critical in the inhibitory process, since one of these two atoms interacts with the medium's H^+ and the other with the metallic surface's Fe^{2+} .

Both electrophilic and nucleophilic attacks, as well as susceptibility to attacks, may be predicted using the dual descriptor. A negative dual descriptor is assigned to an electrophilic attack sensitive atom, whereas a positive dual descriptor is assigned to a nucleophilic attack sensitive atom. Fukui's function, as well as the dual atom description, are shown in Table 6. The defined atomic numbering method is seen in Fig. 14. Table 6 shows that N(4) and C(6) atoms are the most electrophilic and nucleophilic reactive sites in the FSC, respectively (see Fig. 14(c) and (d)).

4.5.2. Molecular dynamics results

The adsorption process of the FSC molecule on the steel surface was elucidated thanks to MD simulations. During simulations, inhibitor molecules tilt gently and travel towards the bottom of the solvent layer until they are near the iron surface. Water molecules are taken from the metal surface and into the solution in this scenario. As seen in Fig. 15, simultaneous adsorption of inhibitor

Table 6

Fukui functions and the dual descriptor of all atoms in the studied inhibitor

	Fukui Indices for Nucleophilic Attack, f^+	Fukui Indices for Electrophilic Attack, f^-	$\Delta f = f^+ - f^-$
N(1)	0.023	0.026	-0.003
C(2)	0.026	0.011	0.015
O(3)	0.064	0.07	-0.006
N(4)	0.005	0.063	-0.058
N(5)	0.139	0.084	0.055
C(6)	0.097	0.03	0.067
C(7)	0.016	0.059	-0.043
C(8)	0.086	0.068	0.018
C(9)	0.013	0.034	-0.021
C(10)		0.08	0.099
O(11)			0.043
H(12)	0.038	0.005	0.025
H(13)	0.001	0.026	0.037
H(14)	0.037	0	0.054
H(15)	-0.005	0.049	0.086
H(16)	0.069	0.017	0.069
H(17)	-0.005	0.064	0.07
H(18)	0.078	-0.008	0.085
	-0.009	0.076	

molecules on the iron surface is predicted, resulting in strong interaction with the iron surface.

Furthermore, all inhibitor molecules were arranged parallel or nearly flat on the metal's surface, enhancing their interactivity. A more thorough examination of the interaction and binding energies associated with inhibitor adsorption might provide helpful information on the iron-inhibitor interaction. The interaction and binding energies ($E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}}$) may be estimated at the system equilibrium state using the equation [7,35]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface-solution}} + E_{\text{inhibitor}}) \quad (34)$$

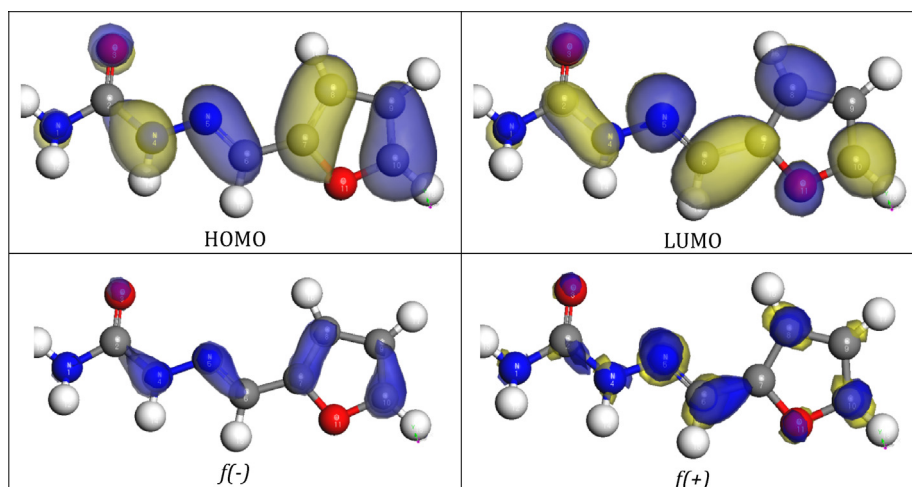


Fig. 14. FSC optimized structure molecular descriptors.

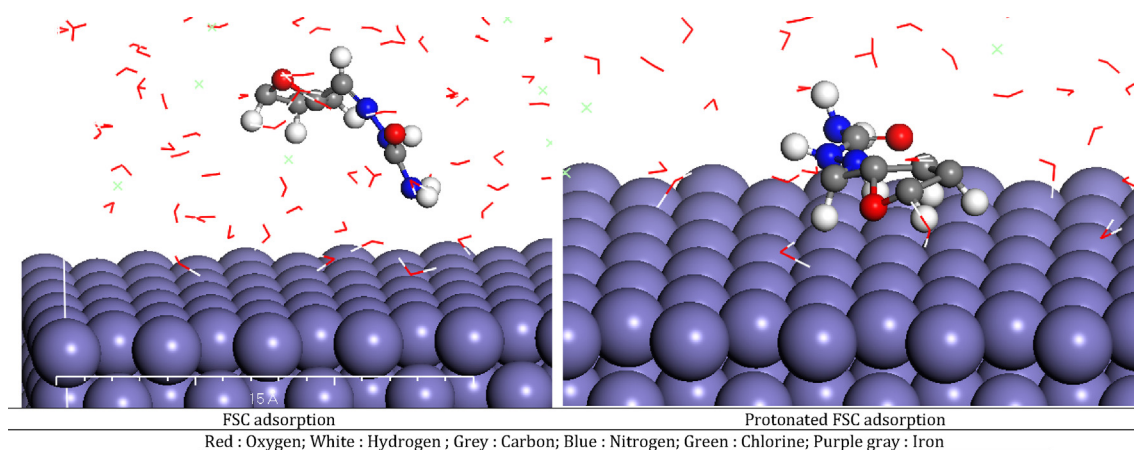


Fig. 15. Adsorption of FSC on the Fe surface shown from the side view of the cleaved (110) plane.

Table 7

Calculated adsorption energies (Kcal mol^{-1}) for FSC on the Fe (110) surface

Molecule	E_{total}	$E_{inhibitor}$	$E_{surface-solution}$	$E_{interaction}$	$E_{binding}$
Neutral	-13836.15	-98.35	-13398.81	-338.99	338.99
Protonated	-13175.49	-10.11	-12647.35	-518.03	518.03

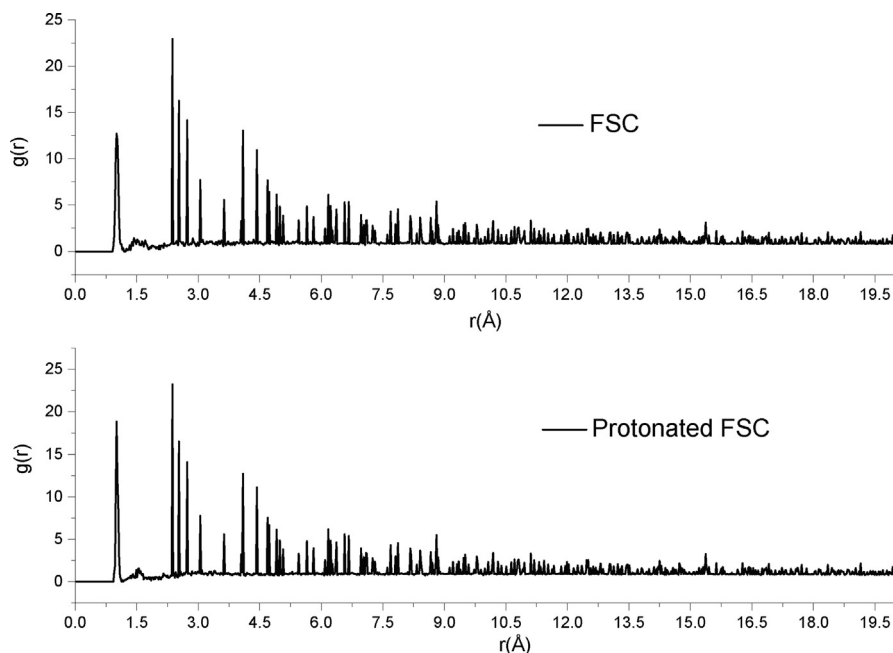


Fig. 16. RDF of the adsorbed FSC on the Fe (110) surface in acidic solution.

in which $E_{surface-solution}$, $E_{inhibitor}$ and E_{total} are the energies of the metal surface-solution, the inhibitor alone, and these two systems together, respectively.

Table 7 contains both the binding energies and interactions of the inhibitors that were examined. It is worth noting that both neutral and protonated FSC molecules showed a pronounced negative interaction energy. One might argue that the protonated form has a greater capacity for adsorption and a higher adsorption energy. This study supports the previous findings that FSC may

adsorb preferentially on the iron surface as a protonated molecule and effectively eject water molecules.

4.5.3. Radial distribution function (RDF)

The neutral and protonated form of FSC inhibitor interact with the iron surface, as seen by the first significant peak in the RDF curves. Chemical interactions (peak at 1–3.5 Å) or physical interactions (peaks at a distance longer than 3.5 Å) with the iron surface might occur depending on the molecule's location [96]. In Fig. 16,

the first $g(r)$ Fe inhibitor peaks occur at distances of less than 3.5. This demonstrates that electrovalent bonds regulate Fe-inhibitor interactions.

5. Conclusions

Weight-loss and electrochemical techniques, scanning electron microscopy, fluorescence-X, and theoretical calculations were used to investigate the anticorrosive power of FSC Schiff base on XC38 Carbon steel in a 0.5 M H_2SO_4 medium.

The results indicated that the Schiff base studied is an effective corrosive inhibitor for the metal in the investigated corrosive solution (0.5 M H_2SO_4), with an inhibition effectiveness of 91.478% for 500 ppm FSC. On the other hand, the increase in temperature is harmful to inhibition efficiency, perhaps due to desorption of the inhibitor or a loss in its stability at higher temperatures. Because it participates in processes on both the cathode and the anode, the FSC was a mixed inhibitor in the potentiodynamic polarization research. According to a thermodynamic analysis of the data, adsorption follows the Frumkin adsorption model, is spontaneous, and happens through physical interactions. Negative values indicate that FSC adsorption on the metal surface is of a spontaneous chemical kind. According to SEM data, the morphology of the parent carbon steel was mostly preserved in the presence of the inhibitor. The organic inhibitor adsorption on the metal surface, on the other hand, resulted in an increase in carbon content on the metal surface, and the drop in iron content was significantly less marked in the presence of the inhibitor and after exposing the sample to the acidic medium, according to the XRF analysis. The development of an inhibitor layer comprising FSC molecules with iron oxides was confirmed by XPS research. Quantum calculations were used to back up the experimental results, and a strong connection was discovered between theoretical and electrochemical investigations. MD simulations were used to identify the FSC molecule's adsorption on steel surfaces, as well as the attack of nucleophilic/electrophilic sites. Finally, FSC has been demonstrated to be an efficient carbon steel corrosion inhibitor.

6. Data and materials availability

All the data needed to assess the conclusions in work is presented in the paper and/or the Supplementary Materials.

CRedit authorship contribution statement

Chérifa Boulechfar: Investigation, Conceptualization, Methodology, Project administration, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Hana Ferkous:** Conceptualization, Methodology, Supervision. **Souad Djellali:** Conceptualization, Methodology, Supervision. **Mohammed A. Amin:** Writing - review & editing. **Sihem Boufas:** Conceptualization, Supervision. **Amel Djedouani:** Conceptualization. **Amel Delimi:** Conceptualization. **Yasser Ben Amor:** Conceptualization. **Krishna Kumar Yadav:** Writing - review & editing. **Byong-Hun Jeon:** Writing - review & editing. **Yacine Benguerba:** Supervision, Software, Methodology, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

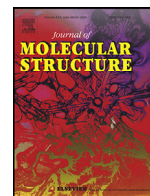
We would like to thank the “La Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT)”. The authors are also thankful to the Taif University Researchers Supporting Project number (TURSP-2020/03), Taif University, Taif, Saudi Arabia.

References

- [1] W. Sun, S. Nestic, A mechanistic model of H_2S corrosion of mild steel, *Hoult. Tex. USA* 07655 (2007) 1–26.
- [2] M.M. Ibrahim, R.S.A. Hameed, A.-A.-H. Abu-Nawwas, Schiff bases and their metal complexes as corrosion inhibitors for steel alloys in acidic media, *Org. Chem.* 9 (12) (2013) 493–499.
- [3] W. Ebdelly, S. Ben Hassen, X.R. Nóvoa, Y. Ben Amor, Inhibition of carbon steel corrosion in neutral calcareous synthetic water by *eruca sativa* extract, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 55 (3) (2019) 591–602.
- [4] K. Zakaria, N.A. Negmb, E.A. Khamisc, E.A. Badrb, Electrochemical and quantum chemical studies on carbon steel corrosion protection in 1M H_2SO_4 using new eco-friendly Schiff base metal complexes, *Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2016) 1–11.
- [5] O.S.I. Fayomi, I.G. Akande, S. Odigie, Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview, *J. Phys. Conf. Ser.* 1378 (2019) 022037, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022037>.
- [6] V. S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications* | Emerald Insight, John Wiley Sons N. Y., 1998, Accessed: Oct. 31, 2020.
- [7] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahrroui, Y. Benguerba, H. Behloul, A. Çukurovali, Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: experimental measurements and quantum chemical calculations, *J. Mol. Liq.* 307 (2020) 112957, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>.
- [8] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect, *J. Dispers. Sci. Technol.* 41 (7) (2020) 1002–1021, <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614038>.
- [9] M.A. Migahed, M.M. Attya, S.M. Rashwan, M. Abd El-Raouf, A.M. Al-Sabagh, Synthesis of some novel non ionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel Egypt, *J. Pet.* 22 (1) (2013) 149–160, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.006>.
- [10] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and Quantum Theory Methods, *Egypt. J. Pet.* 22 (1) (2013) 101–116, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.004>.
- [11] S.K. Shanmughan, J.T. Kakkassery, V.P. Raphael, N. Kuriakose, Electrochemical and AFM studies on adsorption behavior of a Polynuclear Schiff Base at carbon steel in HCl medium, *Curr. Chem. Lett.* 4 (2) (2015) 67–76, <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2015.2.001>.
- [12] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S-N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 107 (1) (2008) 153–157, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068>.
- [13] S. Bilgic, N. Çaliskan, An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium–nickel steel in H_2SO_4 , *J. Appl. Electrochem.* 31 (1) (2001) 79–83, <https://doi.org/10.1023/A:1004182329826>.
- [14] M.S. Hossain, C.M. Zakaria, M. Kudrat-E-Zahan, B. Zaman, Synthesis, spectral and thermal characterization of Cu(II) complexes with two new schiff base ligand towards potential biological application, *Pelagia Res. Libr. Chem. Sin.* 8 (3) (2017) 380–392.
- [15] R. Sahu, D.S. Thakur, Schiff base: an overview of its medicinal chemistry potential for new drug molecules, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.* 5 (3) (2012) 3, <https://doi.org/10.37285/ijpsn.2012.5.3.2>.
- [16] A. Raman, P. Labine, NACE International. Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology, NACE Houst., vol. 1, 1986, Accessed: Oct. 31, 2020.
- [17] A.K. Singh, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Inhibitive effect of cefuroxime on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. ElectrochemSci* 6 (2011) 5676–5688.
- [18] M.N. Desai, M.B. Desai, C.B. Shah, S.M. Desai, Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* 26 (10) (1986) 827–837, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90066-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90066-1).
- [19] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hosseini, Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2–3) (2009) 852–858, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.002>.
- [20] A. Aytac, Ü. Özmen, M. Kabasakaloglu, Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102, *Mater. Chem. Phys.* 89 (1) (2005) 176–181, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.003>.
- [21] S.L. Li, H.Y. Ma, S.B. Lei, R. Yu, S.H. Chen, D.X. Liu, Inhibition of copper corrosion with schiff base derived from 3-methoxysalicylaldehyde and O-phenyldiamine in chloride media, *Corrosion* 54 (12) (1998) 947–954.

- [22] S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper, *Corros. Sci.* 41 (7) (1999) 1273–1287, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00183-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00183-8).
- [23] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, A. Hellal, Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: experimental and theoretical investigations, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 165–176, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.049>.
- [24] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21–37.
- [25] D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives, *Corros. Sci.* 41 (10) (1999) 1911–1919, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00027-X).
- [26] C. Öğretir, B. Mihçi, G. Bereket, Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 488 (1) (1999) 223–231, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00033-0).
- [27] G. Ibrahim, E. Chebli, M.A. Khan, G.M. Bouet, Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde) semicarbazone, *Transit. Met. Chem* 24 (1999) 294–298.
- [28] K. Boumhara et al., Use of artemisia mesatlantica essential oil as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1187–1206.
- [29] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives, *Corros. Sci.* 51 (11) (2009) 2588–2595, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.042>.
- [30] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald – Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243–252, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.018>.
- [31] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 80–91, <https://doi.org/10.20964/1020080>.
- [32] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry*, 8th edition, Oxf. N. Y. Oxf. Univ. Press, 2006.
- [33] T. Engel, P. Reid, *Physical Chemistry*, reviseded, N. Y. Pearson Pub, 2006, Accessed: Nov. 06, 2020. [Online]. Available: /content/one-dot-com/one-dot-com/us/en/higher-education/product.html.
- [34] T. Aissaoui, Y. Benguerba, I.M. AlNashef, Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents: COSMO-RS and TURBOMOLE prediction, *J. Mol. Struct.* 1141 (2017) 451–456, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.009>.
- [35] A. Belakhdar, H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, H. Lahbib, Y. Ben amor, A. Erto, M. Balsamo, Y. Benguerba, Computational and experimental studies on the efficiency of Rosmarinus officinalis polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium, *J. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 606 (2020) 125458.
- [36] A.A. Hermas, M.S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corros. Sci.* 50 (9) (2008) 2710–2717, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.029>.
- [37] F.S. de Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corros. Sci.* 51 (3) (2009) 642–649, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- [38] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Mebendazole: New and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2) (2010) 651–656, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.012>.
- [39] J. Cinatl, B. Morgenstern, G. Bauer, P. Chandra, H. Rabenau, H. Doerr, Glycyrrhizin, an active component of liquorice roots, and replication of SARS-associated coronavirus, *The Lancet* 361 (9374) (2003) 2045–2046, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(03\)13615-X](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(03)13615-X).
- [40] M. Tian, H. Yan, K. Row, Extraction of glycyrrhizic acid and glabridin from licorice, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (4) (2008) 571–577, <https://doi.org/10.3390/ijms9040571>.
- [41] K. Stanly Jacob, G. Parameswaran, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furointhiosemicarbazone, *Corros. Sci.* 52 (1) (2010) 224–228, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.007>.
- [42] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234–245, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.044>.
- [43] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl, *Electrochimica Acta* 54 (16) (2009) 4089–4098, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.084>.
- [44] F. El-TaibHeakal, S. Haruyama, Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium, *Corros. Sci.* 20 (7) (1980) 887–898, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90121-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90121-3).
- [45] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardaş, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 125 (3) (2011) 796–801, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.056>.
- [46] P.R. Roberge, R. Beaudoin, Evaluation of charge transfer resistance by geometrical extrapolation of the centre of semicircular impedance diagrams, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1) (1988) 38–42.
- [47] J.J. García-Jareño, D.X. Giménez-Romero, M. Keddad, F. Vicente, Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy of two consecutive irreversible electron transfers. 1. Theoretical study of the anodic dissolution of metals, *J. Phys. Chem. B* 109 (10) (2005) 4584–4592, <https://doi.org/10.1021/jp0467954>.
- [48] K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Corrosion and protection of high leaded tin bronze covered with patina in NaHCO₃+Na₂SO₄ solution simulating acid rain in urban environment, *Bulg. Chem. Commun.* 37 (2005) 26–34.
- [49] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Möhwald, M.G.S. Ferreira, Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor, *Chem. Mater.* 19 (3) (2007) 402–411.
- [50] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, Wiley, 2012.
- [51] H. Cesiulus, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius, G. Ragoisha, The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy, in: I. Tiginyanu, P. Topala, V. Ursaki (Eds.), *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 3–42.
- [52] E. Barsouk, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, second ed., John Wiley Sons, 2005.
- [53] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozor, Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄, *Corros. Sci.* 52 (3) (2010) 923–926, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.013>.
- [54] N. Eddy, E. Ebenso, Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Musa sapientum* peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄, *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 2 (6) (2008) 46–54.
- [55] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Ipomoea involucrata as an ecofriendly inhibitor for aluminium in alkaline medium, *Port. Electrochimica Acta* 27 (4) (2009) 517–524, <https://doi.org/10.4152/pea.200904517>.
- [56] U.F. Ekanem, S.A. Umoren, I.I. Udoso, Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract, *J. Mater. Sci.* 45 (20) (2010) 5558–5566, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4617-y>.
- [57] M.M. Saleh, Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5M H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.* 98 (1) (2006) 83–89, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.069>.
- [58] G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadevelu, A comprehensive study of ondansetron hydrochloride drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium, *Egypt. J. Pet.* 26 (3) (2017) 705–719, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.011>.
- [59] T. Poornima, J. Nayak, A. Shetty, Corrosion inhibition of the annealed 18 Ni 250 grade maraging steel in 0.67 M phosphoric acid by 3,4-dimethoxybenzaldehydethiosemicarbazone, *Chem. Sci. J.* 69 (2012) 1–14.
- [60] S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Appl. Surf. Sci.* 199 (1–4) (2002) 83–89, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00546-9).
- [61] S.T. Keera, M.A. Deyab, Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 266 (1–3) (2005) 129–140, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.05.069>.
- [62] M. Abdallah, E. Helal, A. Fouda, Aminopyrimidine derivatives as inhibitors for corrosion of 1018 carbon steel in nitric acid solution, *Corros. Sci.* 48 (7) (2006) 1639–1654.
- [63] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (1) (2003) 33–58.
- [64] R. Idouhli, Y. Koumya, M. Khadiji, A. Aityoub, A. Abouelfida, A. Benaich, Inhibitory effect of Senecio antephorbium as green corrosion inhibitor for S300 steel, *Int. J. Ind. Chem.* 10 (2019) 133–143.
- [65] S. Szabo, I. Bakos, Hydrogen deposition as a rate determining step in metal corrosion, *Corros. Rev.* 22 (3) (2004) 183–192.
- [66] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'-(X)-styrylpyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (1) (2008) 145–154, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028>.
- [67] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H.E. Attari, L.E. Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 51 (8) (2009) 1628–1635, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.009>.
- [68] M.B. Valcarce, M. Vázquez, Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions, *Mater. Chem. Phys.* 115 (1) (2009) 313–321, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.007>.
- [69] R.-M. Saadad, Inhibition of mild steel corrosion using *Juniperus* plants as green inhibitor, *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 8 (1) (2014) 9–22.
- [70] M.A. Deyab, Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in citronic acid and using some organic surfactants to control hydrogen evolution, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (31) (2013) 13511–13519, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.016>.
- [71] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media, *Corros. Sci.* 49 (7) (2007) 2936–2945, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.010>.
- [72] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (8) (2008) 2172–2181, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.020>.

- [73] S. Paul, B. Kar, Mitigation of mild steel corrosion in acid by green inhibitors: yeast, pepper, garlic, and coffee, *Int. Sch. Res. Netw.* 2012 (2012) 1–8, <https://doi.org/10.5402/2012/641386>.
- [74] Q. Qing, H. Zhengzheng, L. Lei, B. Wei, L. Yongjun, D. Zhongtao, Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 51 (3) (2009) 569–574, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.010>.
- [75] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N, N, N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corros. Sci.* 53 (2) (2011) 671–678, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.004>.
- [76] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corros. Sci.* 49 (5) (2007) 2254–2269, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.029>.
- [77] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandraasbeckii* plant, *Corros. Sci.* 53 (2) (2011) 687–695, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.006>.
- [78] A.M. Badiya, K.N. Mohana, Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium, *Corros. Sci.* 51 (9) (2009) 2231–2241, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.011>.
- [79] S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimoso tannin/sulfuric acid system, *Appl. Surf. Sci.* 199 (1) (2002) 83–89, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00546-9).
- [80] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry, third ed., Wiley East, New Delhi, 1988*, <https://doi.org/10.1002/jps.3030491220>.
- [81] J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, Corrosion behaviour of copper containing low alloy steels in sulphuric acid, *Corros. Sci.* 54 (2012) 174–182, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.012>.
- [82] B. Mezhoud, M. Bouchouit, E.M. Said, L. Messaadia, A. Belfaitah, H. Merazig, A. Chibani, S. Bouacida, A. Bouraiou, Erratum to: Synthesis, X-ray structure and theoretical study of benzazoloethioether and its zinc complex as corrosion inhibitors for steel in acidic medium, *Res. Chem. Intermed.* 43 (4) (2017) 2691, <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2783-5>.
- [83] H. Gerengi, I. Uygur, M. Solomon, M. Yildiz, H. Goksu, Evaluation of the inhibitive effect of *Diospyros kaki* (Persimmon) leaves extract on St37 steel corrosion in acid medium, *Sustain. Chem. Pharm.* 4 (2016) 57–66.
- [84] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>.
- [85] M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: gravimetric, electrochemical and XPS studies, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 952–966, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.115>.
- [86] H. Lahbib, S. Ben Hassen, H. Gerengi, M. Rizvi, Y. Ben Amor, Corrosion inhibition performance of dwarf palm and *Cynaracardunculus* leaves extract for St37 steel in 15% H₂SO₄: a comparative study, *J. Adhes. Sci. Technol.* (2020) 1–32, <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1819701>.
- [87] W. Temesghen, P. Sherwood, Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (7) (2002) 601–608, <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1362-3>.
- [88] K. Babić-Samardžija, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Luttge, Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion, *Langmuir* 21 (26) (2005) 12187–12196, <https://doi.org/10.1021/la051766l>.
- [89] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, 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, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.048>.
- [90] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Appl. Surf. Sci.* 253 (23) (2007) 9267–9276, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.062>.
- [91] A. Galtayries, R. Warocquier-Clérout, M.-D. Nagel, P. Marcus, Fibronectin adsorption on Fe–Cr alloy studied by XPS, *Surf. Interface Anal.* 38 (4) (2006) 186–190, [https://doi.org/10.1002/\(ISSN\)1096-991810.1002/sia.v38:410.1002/sia.2295](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1096-991810.1002/sia.v38:410.1002/sia.2295).
- [92] P. Okafor, V.I. Osabor, E. Ebenso, Eco-friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions, *Pigment Resin Technol.* 36 (5) (2007) 299–305, <https://doi.org/10.1108/03699420710820414>.
- [93] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 478–486, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.017>.
- [94] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (9) (2011) 2902–2913, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>.
- [95] Y. Zhou, L. Guo, S. Zhang, S. Kaya, X. Luo, B. Xiang, Corrosion control of mild steel in 0.1 M H₂SO₄ solution by benzimidazole and its derivatives: an experimental and theoretical study, *RSC Adv.* 7 (39) (2017) 23961–23969, <https://doi.org/10.1039/C7RA02192E>.
- [96] S.-W. Xie, Z. Liu, G.-C. Han, W. Li, J. Liu, Z. Chen, Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3,5-dibromo salicylaldehyde Schiff's base, *Comput. Theor. Chem.* 1063 (2015) 50–62, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.04.003>.



Synthesis, electrochemical, and quantum chemical studies of some metal complexes: Mn(II), Co(II), and Zn(II) with 2-furaldehyde semicarbazone



Chérifa Boulechfar^{a,b}, Hana Ferkous^{a,b,*}, Sihem Boufas^{a,b}, Malika Berredjem^c,
Amel Delimi^{a,b}, Souad Djellali^d, Amel Djedouani^{e,f}, Rania Bahadi^c, Sihem Laamari^g,
Krishna Kumar Yadav^h, Byong-Hun Jeonⁱ, Wahiba Bouchelaghem^j, Manawwer Alam^k,
Yacine Benguerba^{l,*}

^a Laboratoire de Génie mécanique et Matériaux, Faculté de Technologie, Université 20 août 1955 de, Skikda 21000, Algeria

^b Département de Technologie, Université 20 août 1955 de Skikda, Skikda 21000, Algeria

^c Laboratory of Applied Organic Chemistry LCOA, Synthesis of biomolecules and molecular modelling Group, Badji-Mokhtar - Annaba University, Box 12, Annaba 23000, Algeria

^d Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Faculty of Technology, University Ferhat Abbas Setif1, Setif 19000, Algeria

^e Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

^f Ecole Normale Supérieure de Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjeli, Constantine 25000, Algeria

^g Département de métallurgie et génie des Matériaux, University Badji-Mokhtar-Annaba, Box 12, Annaba 23000, Algeria

^h Faculty of Science and Technology, Madhyanchal Professional University, Ratibad, Bhopal 462044, India

ⁱ Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

^j Laboratory of Inorganic Materials Chemistry (LIMC), Badji Mokhtar-Annaba University, Algeria

^k Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^l Laboratoire de Biopharmacie et PharmacoTechnie (LPBT), University Ferhat Abbas Setif 1, Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2022

Revised 27 July 2022

Accepted 23 August 2022

Available online 28 August 2022

Keywords:

Schiff bases

Complexes

electrochemistry

Antioxidant activity

DFT calculations

ABSTRACT

In this study, we conducted experimental and computational investigations of a Schiff base and its metal complexes. The azote atom coordinates with the metal according to the FT-IR spectra. Powder X-ray Diffraction experiments show that the crystalline nature of metal complexes is responsible for their enhanced crystallinity. X-ray photoelectron spectroscopy shows that the binding energy of the nitrogen atom's 1s electrons is increased in metal complexes due to complexation. Cyclic voltammograms were used to determine the electroactivity of the ligand and its complexes in a solution of 10⁻¹M DMSO/tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆). The DPPH radical scavenging assay was used to determine the compounds' effectiveness as antioxidants. Transition metal complexes were much more effective than the free ligand FSC at scavenging DPPH radicals. The three investigated complexes have been analyzed as theoretical proof of the metal's bonding potential in the environment.

© 2022 Published by Elsevier B.V.

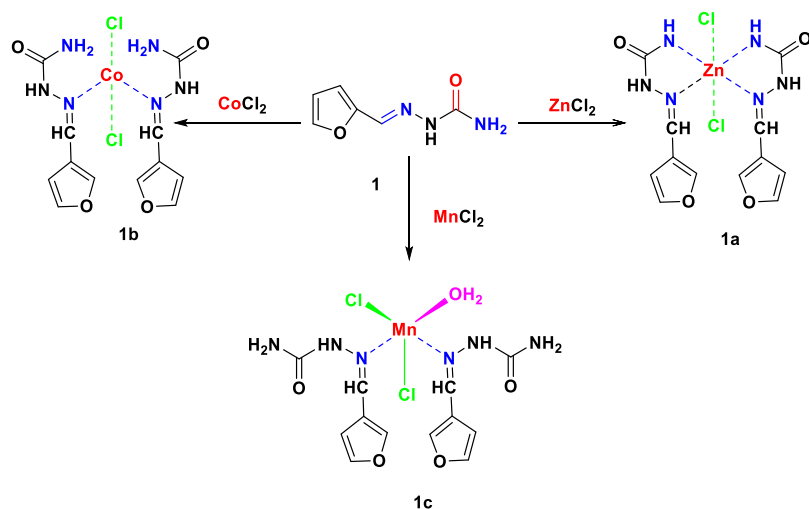
1. Introduction

Due to their high solubility, Schiff bases containing nitrogen are often used as coordination ligands with different metal ions [1,2], and their applications range from oxidation catalysis [2] to electrochemistry [3]. They may be used as antibacterial or anticancer agents and treat corrosion, nuclear waste, and water [4–6]. Consequently, symmetrical and nonsymmetrical Schiff bases have been

widely used in complexation as ligands with metal ions [7]. An RHC = NR' structure has been suggested to explain why Schiff's bases are known to have pharmacological effects [8,9]. The oxygen and nitrogen atoms form coordination sites in the phenolic and azomethine groups. These ligands are ideal for coordination chemistry because of their capacity to interact as bidentate or tridentate chelators via N, O, and S atoms [10,11]. Most tridentate donor ligands create strain-free multi-member rings with five or six members to support metal ion centers. N- and O-donor's ability to stabilize metal centers have been well explored [12,13]. Most tridentate donor ligands create strain-free multi-member rings with five or six members [14,15].

* Corresponding authors.

E-mail addresses: h.ferkous@univ-skikda.dz (H. Ferkous), benguerbayacine@yahoo.fr, yacinebenguerba@univ-setif.dz (Y. Benguerba).



Scheme 1. Synthesis of transition metal complexes with Schiff base; 2-furaldehyde semicarbazone.

Casellato and al. described the synthesis of complexes from Schiff bases, starting from various multidentate ligands [16]. Mentés et al. described molybdenum tetracarbonyl complexes with polyether-containing Schiff base ligands [17]. There have been studies on Schiff base metal complexes produced from acetylacetonone by Morgan and Main-Smith [18] and Schwarzenbach et al. [19]. Complexes containing cobalt (II) have been synthesized and characterized by Pui [20]. Many reactions may benefit from using these bases and metal complexes [21–23]. Samal et al. [24] used cyclic voltammetry, chronoamperometry, and other techniques to investigate the oxidative chemistry of three Ni (II) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde and diamine [24,25]. Kaabi et al. [25] have also reported di[(4-phenyl-imino)-4-diethyl salicylaldehyde] ether as a new ligand, and electrochemical studies of its Cobalt(II) and Copper(II) complexes have also been carried out. Marir et al. [26] have described cobalt(II), nickel(II), and zinc(II) complexes based on DHA as well as other fatty acid metabolites.

The importance of metal coordination compounds as antioxidants in preserving living beings and cells from oxidative stress or free radicals has recently been studied [27]. Schiff tridentate and tetradentate bases and their metal complexes, including N and O donors, have moderate to high DPPH radical scavenging activity [28,29].

The suitable inhibitor has many advantages, such as high inhibition efficiency, low price, low toxicity, and easy production [6,7]. Inhibitors are generally used to minimize metal loss from corrosive environments. Metal has wide applications in several industries, such as chemical and petrochemical [8,9]. Corrosion inhibitors are one of the most practical methods for protecting metals against corrosion in acidic media [10]. Many efficient organic inhibitors have π - bonds in their structures, and heteroatoms such as nitrogen, oxygen, and sulfur play an essential role in corrosion inhibition due to the free electron pairs [11,12]. Among those are Schiff bases and their metal complexes. Due to the presence of the azomethane (C=N) group in the Schiff base molecules, they should be suitable corrosion inhibitors [13]. Several Schiff base metal complexes have been investigated as corrosion inhibitors [14,15]. Schiff base molecules typically form thin and persistent adsorbed films on the metal surface, decreasing its corrosion rate by slowing down the anodic reaction, cathodic reaction, or both [16]. Other factors, including the size of the molecule, the environment and nature of the metal, and experimental parameters such as inhibitor concentration, molecular structure, and nature of the substituents

in the molecule itself, should also be considered [17]. Some Schiff bases and transition metal complexes have been reported as effective corrosion inhibitors for mild steel, aluminum, copper, and zinc in acid media [18,19]. Molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT) computations have been demonstrated to provide fundamental advances to our knowledge of the basic processes governing molecular interactions between various substances and solid surfaces [20,21]. This can help with product selection and optimization for specific applications, such as corrosion inhibitors. Some researchers investigated the corrosion inhibition process using DFT and MD theoretical methods [22,23].

As part of this research, cobalt, manganese, and zinc metal complexes based on a Schiff base were synthesized and published. Infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction technique, and X-ray photoelectron emission spectroscopy were used to examine the materials. These chemicals were chosen for their antioxidant and electrochemical properties. Density functional theory (DFT) simulations characterized experimental results and structural features. The theoretical analysis was carried out to confirm the bond between the metal centre and the ligand and learn more about the nature of transition metals inside our complexes.

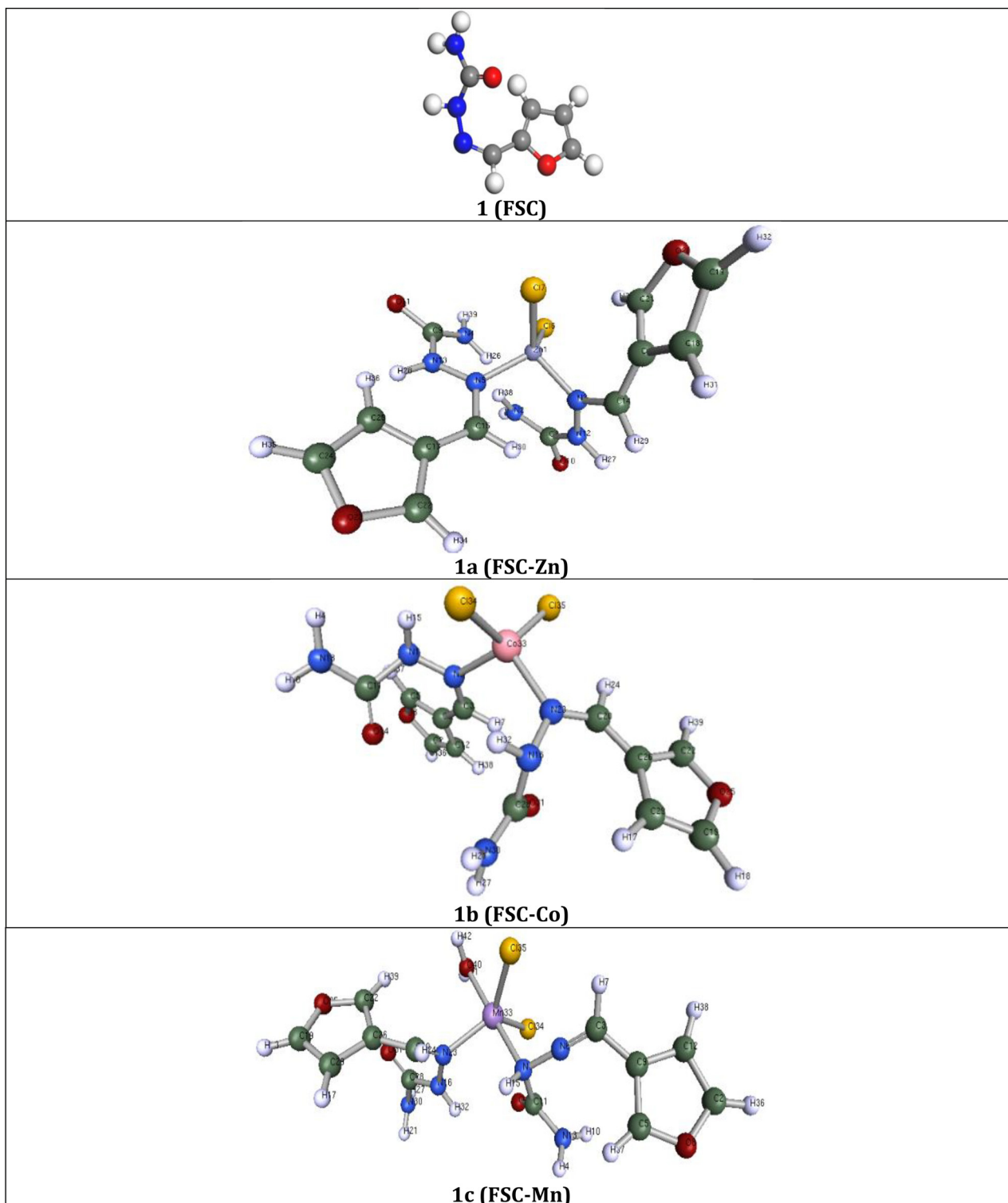
2. Material and methods

2.1. Synthesis of ligand

Ibrahim et al. [30] described a strategy for synthesizing the FSC Schiff base. AcONa (11.15% semicarbazide chloride) and an ethanolic solution of 2-furaldehyde (9.6 g) were combined in a 50 cm³ aqueous solution (20 g). An hour of refluxing resulted in precipitation of the 2-furaldehyde semicarbazone (FSC), filtering, and subsequent recrystallization. In the end, the reaction creates a substance that is 85% pure.

2.2. Synthesis of complexes

Production and synthesis of manganese, cobalt and zinc furfuraldehyde semicarbazone complexes are shown in Scheme 1. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, or $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were observed to form covalent complexes with the ligands when added to the two-Equiv. Ligand solution. For 48 h, the mixture used in the reaction was kept in a state of reflux. After being filtered, washed with cold water and ethanol, and dried in the open air, the ensuing pink solid (Co(II) complex), beige white (Zn(II) complex), and light brown



Scheme 2. Optimized molecular structure of ligand and its complexes.

(Mn(II) complex) was revealed. In [Scheme 2](#), we see the ligand and its complexes in their structural forms.

2.3. Characterization of compounds

In order to learn more about the ligand, a 270 MHz CDCl₃ ¹H NMR spectrum was collected on a Jeol GSX WB spectrometer. Shifts in chemical composition are expressed in “parts per mil-

lion” (ppm). An array of spectroscopic methods, including Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy, were used to examine all produced synthetic chemicals. A Perkin Elmer 600 spectrometer was used to take readings at wavelengths ranging from 4000 to 400 cm⁻¹. D5000 diffractometer set up in Bragg Brentano mode ($V = 45$ kV, $I = 30$ mA) for X-ray diffraction analysis of Cu- $K\alpha$ radiation. The binding energies for the charge energy shift in the Kratos Axis Ul-

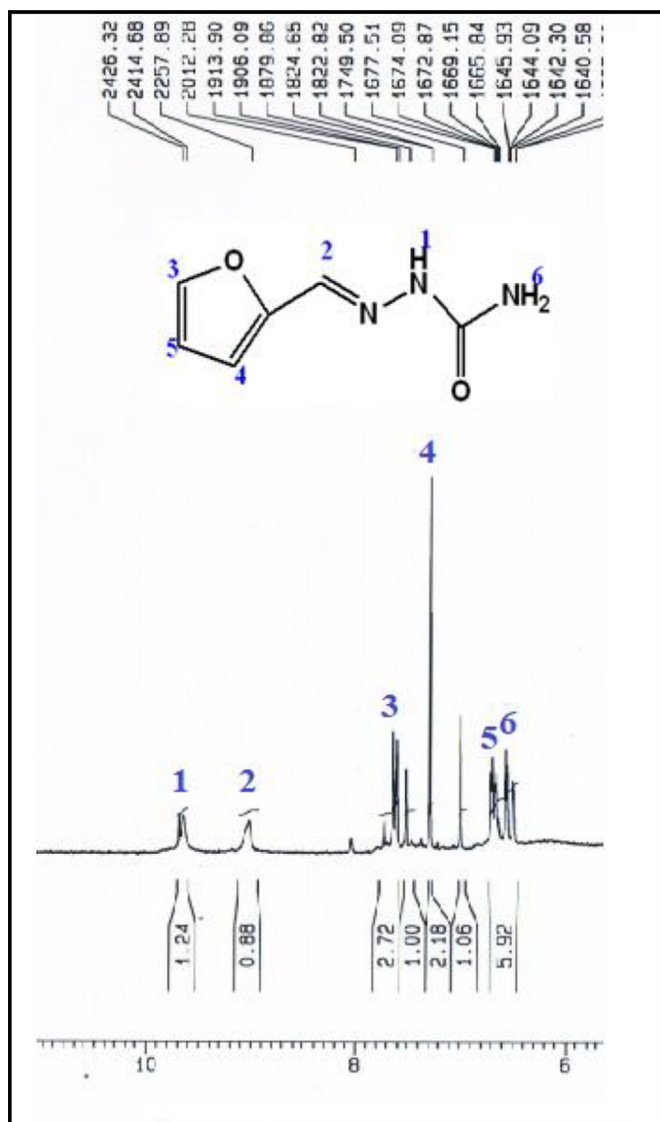


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of FSC ligand.

tra XPS system were concurrently adjusted using Al-K α (1486.6 eV) radiation and a carbon C 1s line of 284.4 eV. As a result, a high-quality, energy-resolved spectrum was produced with a pass energy of about 20 eV.

2.4. Electrochemical measurements

Electrochemical studies were conducted at an ambient temperature and in a nitrogen environment using a GAMRY Potentiostat. Using this method, the redox potentials of the complex were determined in a three-electrode cell with a working electrode of glassy carbon, the second electrode of platinum wire, and a saturated calomel solution for the cyclic voltammogram analysis. The electrolyte used was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6), while the solvent used was DMSO (10^{-3} M).

2.5. DPPH radical scavenging activity

The DPPH radical scavenging properties of the products were studied. 0.2 ml of a solution of Schiff's base FSC or one of its complexes was combined with 2 ml of DMSO solution containing the DPPH radicals (0.2 mM). For 30 min, the mixture was agitated vigorously. A Cary 60 UV-vis spectrophotometer was used to detect

Table 1
IR spectral data (cm^{-1}).

Absorption	Ligand	[FSC-Co]	[FSC-Mn]	[FSC-Zn]
$\nu(\text{NH}_2)$	3199.64	3152.76	3198.98	31163.82
$\delta(\text{NH}_2)$	1690.80	1689.93	1690.23	1690.73
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1655.99	1656.10	1655.94	1655.78
$\nu(\text{CH}=\text{N})$	1601.25	1601.19	1601.38	1601.65
$\delta(\text{CH})$	1472.85	1472.63	1473.22	1473.07
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1221.16	1221.04	1219.83	1220.92
$\nu(\text{M}-\text{NH})$	—	643.26	930.18	644.32

the absorption at 517 nm. DPPH radical inhibition (% *In*) was determined for each sample [31]:

$$\% \text{ In} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

A_0 , A_t are the absorbances of the control (radical DPPH) at time 0 and the DPPH-DMSO mixture at time t (30 min).

Then follows a serial dilution giving each time a different concentration, and consequently, the IC50 was established (the concentration reducing the absorbance of DPPH by 50%). All experiments were performed in triplicate.

2.6. Theoretical study

Synthesized structures were studied using theoretical computations using Turbomole software [32,33]. The GGA-BP86 functional was used with the TZVP basis to optimize complex metal structures [34–37]. The maximum energy change of 10^{-6} Ha and the gradient change of 10^{-3} Ha/Bohr were the criteria for convergence [38–41].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of compounds

IR spectroscopy, Powder X-ray Diffraction Spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy characterize the metal complexes and the ligand. The ^1H -NMR was also used to analyze the ligand.

3.1.1. ^1H NMR of ligand

The produced ligand's structure is confirmed by ^1H NMR (Fig. 1). CDCl_3 was used as the solvent for the NMR spectra. The ^1H spectrum revealed a doublet at 9.6 ppm corresponding to the proton of the N-H group (1), a singlet at 8.9 ppm corresponding to the proton of the imine group (2), and the three protons of the furan ring resonating as a doublet, doublet, and multiplet, respectively (3, 4 and 5). At 6 ppm, the NH_2 group's two protons emerge in singlet form.

3.1.2. FT-IR spectral investigation

Fig. 2 and Table 1 show the transmission spectra of the FSC and its metal complexes. The three complexes' corresponding bands have observed stretching vibrations of functional groups such as N-H and C=N. The FT-IR spectra revealed three distinct bands: the imine ($\text{N}=\text{CH}$) at 1601 cm^{-1} , the carbonyl group at 1656 cm^{-1} , and the NH_2 group at 3200 cm^{-1} .

The aromatic C=C, aliphatic and aromatic C-H, C-N, and C=O peaks have been observed. The coordination reaction was identified by the disappearance of the NH group stretching frequency from 3199.64 to 3152.76 , 3198.98 , and 3163.82 cm^{-1} for [FSC-Co], [FSC-Mn], and [FSC-Zn], respectively, and the appearance of a new signal at 643.29 , 930.18 , and 644.32 cm^{-1} attributed to the formation of the M-N bond [42]. At 1655.99 cm^{-1} , the C=O group has similar characteristics to the FSC.

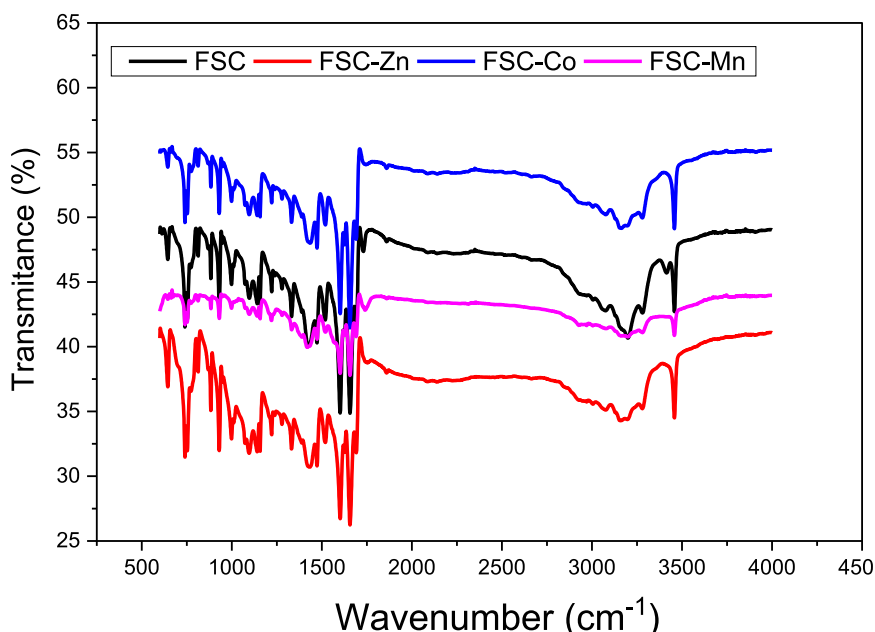


Fig. 2. FT-IR spectra of the FSC ligand and its complexes.

3.1.3. X-ray powder diffraction technique

X-rays are electromagnetic radiation of the order of the angstrom, order of interatomic distances, resulting from the bombardment of electrons on a target generally made of tungsten. The main property of X-rays is to cross matter while being partially absorbed in the function of the latter's density and the radiation's energy, which makes it possible to have information on the objects' interior.

X-ray diffraction on the material will only take place if:

- Matter is crystalline (regular and periodic distribution of these patterns).
- Verification of BRAGG's law [43–45]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

Where ' d_{hkl} ' is inter reticular distance, ' θ ' is half-angle of deviation (half the angle between the incident beam and the direction of the detector), ' n ' is reflection order (integer) and ' λ ' is the wavelength of the anticathode.

The information provided by the diffractometer during the exposure to x-rays of the crystalline powders obtained is θ as a function of the intensity. The knowledge of θ allowed us to pass to the inter reticular distance d_{hkl} by the BRAGG relation and by the indexing (the attribution to each inter reticular distance a plane (hkl)) leads to the crystalline parameters, and consequently the knowledge of the crystalline system.

This method is interesting because it is used to distinguish the different crystallization forms of the same compound (as for silica, to distinguish quartz from cristobalite). This technique is complementary to elemental analysis. A powder of a given crystalline phase will always give rise to diffraction peaks in the exact directions, with relatively different heights. This diffraction diagram thus forms a valid signature of the crystalline phase. It is, therefore, possible to determine the nature of each crystalline phase within a mixture (powder mixture or multiphase bulk sample), provided each phase's signature has been resolved. This signature can be determined either experimentally (measurement of a pure product under perfect conditions), or by numerical simulation from the known crystallographic structure. This structure could be determined by diffraction. This signature is recorded in a file as a list

of peaks (databases), and the diagram measured on the unknown product is compared by computer to all the files in the database. The complete database (2004) is the Powder diffraction file (PDF) of the ICDD. The phase identification procedure is carried out in two stages: a search stage in a database (search), then a comparison of the probable files with what is possible chemically (match); we often use search/match to designate this procedure. Ultimately, it is the user who determines whether a product is present or not: because of the possibility of confusion (some products may have remarkably similar signatures), an automated algorithm cannot make the decision alone. Ultimately, the user's skill, ability, and knowledge of the sample come into play. In some areas, we want to know if we only have the planned phase or phases and no others (especially the problem of polymorphs) in the monitoring of pharmaceutical production. In this context, it suffices to establish a list of peaks on the diffractogram of the unknown product, which is compared with a list of peaks shown on the diffractogram of a standard product (i.e., whose chemical composition is under control).

Fig. 3 presents the x-ray diffraction spectra of the different crystalline powders.

We note the crystallinity of the different compounds, the base peaks of the ligand in all the rest of the spectra, and additional peaks of relatively different intensities with a very remarkable resemblance between the spectra of the Zn, Co, and Mn complexes. This resemblance gives a high probability that these compounds have a similar structure. The High score program carried out the determination and refinement of the lattice parameters of these compounds. After consulting the database, it was found that these are new phases. All of them crystallize in the orthorhombic system with different lattice parameters, undoubtedly because the central atoms (Zn, Co, and Mn) of these complexes have different ionic radii whose parameters are represented in the following table:

The average crystallite size of the complexes d_{XRD} was estimated from XRD patterns by Scherer's formula [46,47]:

$$d_{XRD} = 0.9\lambda / \overline{\omega} (\cos\theta) \quad (3)$$

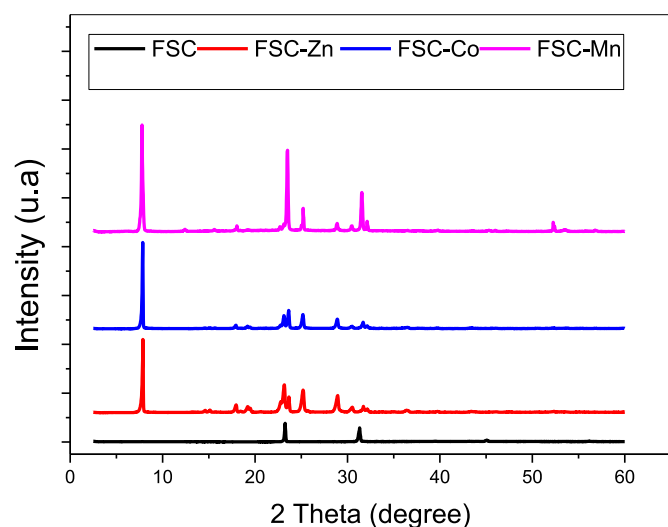
Where ' λ ' is the wavelength, ' $\overline{\omega}$ ' is the full width at half maxima, and ' θ ' is the diffraction angle. Table 2 shows the XRD reveals that [FSC-Zn], [FSC-Co], and [FSC-Mn] complexes have aver-

Table 2
Crystallographic parameters of the FSC ligand and its complexes.

Compounds	Crystal system	Crystalline parameters	Volume (nm ³)	Space group
FSC	Tetragonal	a = b = 9.28 Å, c = 8.0 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.686	I4 ₁ /acd
FSC-Zn	orthorhombic	a = 12.58 Å, b = 9.22 Å, c = 7.14 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.828	Imam
FSC-Co	orthorhombic	a = 11.36 Å, b = 09.14 Å, c = 08.45 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.876	Imam
FSC-Mn	orthorhombic	a = 22.88 Å, b = 18.5 Å, c = 2.344 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.991	Imam

Table 3
Binding energies of the 1s and 2p electrons of the corresponding atoms of elements determined by XPS.

Element	Binding energy of FSC (eV)	Binding energy of FSC-Zn (eV)	Binding energy of FSC-Co (eV)	Binding energy of FSC-Mn (eV)
C 1s	284.48	284.57	284.54	284.58
	285.78	285.92	285.75	285.81
	288.38	288.41	288.42	288.44
O 1s	531.38	531.44	531.58	531.58
	533.38	532.97	533.08	533.48
N 1s	399.48	400.28	400.58	400.18
	-	-	-	400.88
Cl 2p	-	199.08	199.08	200.08
Zn 2p	-	1023.08	-	-
Co 2p	-	-	780.06	-
Mn 2p	-	-	-	642.06

**Fig. 3.** Powder XRD pattern of the FSC ligand and its complexes.

age crystallite sizes of 0.828, 0.876, 0.991 nm³, respectively. It suggests the complexes are nanocrystalline [48].

3.1.4. photoelectron spectroscopy analysis

Fig. 4 illustrates the XPS investigation scan of the FSC ligand and [M-FSC] complexes. We used XPS to determine the binding energies of the inner electrons of the C, O, N, Mn, Co, Zn, and Cl atoms. In XPS spectra, a deconvolution fitting approach was used to show the complex shapes of the related species (Fig. 4). The binding energies are listed in Table 3.

Three deconvoluted peaks in the C1s core level spectrum are shown in Fig. 5. The first is about 284.48 eV for pure ligand and varying-intensity Zn(II), Co(II), and Mn(II) complexes, which is due to the presence of -C=C/-C-C in aromatic rings [49–52]. The second peak, located at 285.70 eV, is due to carbon atoms

Table 4
N1s binding energies in transition metal complexes with Schiff base.

Complexes	Binding energies of N1s(eV)
FSC-Zn	399.48 ±(0.1)+0.8
FSC-Co	399.48 ± (0.1)+1.1
FSC-Mn	399.48 ± (0.1)+1.4

coupled to nitrogen atoms (C-N/C=N). The third peak is around 288.38 eV and exhibits varying reactivity with the C=N⁺ [53]. The deconvoluted O1s spectra (Fig. 5) reveal two peaks at 531.38 and 533.28 eV, indicating the existence of C=O and C-OH bonds, respectively [54]. XPS was used to determine the structures of the compounds' molecules. The spectrum of a functional atom of FSC's N1 s from the X-ray photoelectron spectra was chosen. Chemical shifts for the complexes with the free ligand were estimated using the measured binding energies of the nitrogen atom's 1s electrons. The free ligand (FSC) N1s spectra reveal a prominent band at 399.48 eV, which is attributed to the nitrogen atom of the azomethine group (>C=N-) [55]. The Mn complex spectra also exhibit a weak band at 400.18 eV, caused by the C=N-H⁺ bond [56,57]. As seen in Table 4, complexation raises the binding energy of the nitrogen atom's 1s electrons from +0.8 to +1.4 eV in the case of metal complexes. The latter undergo considerable modification inside the manganese complex.

3.2. Electrochemical measurements

The free ligand and its complexes are electroactive [58]. Fig. 6 illustrates representative cyclic voltammograms of the chemicals examined at different scan speeds ranging from 25 mV/s to 400 mV/s. Analogous findings were achieved for ligands, and their complexes were employed for comparative study in the current work. Increased scan rate increases the strength of oxidation and reduction peaks [59], indicating that the ligand and its complexes are stabilized [60].

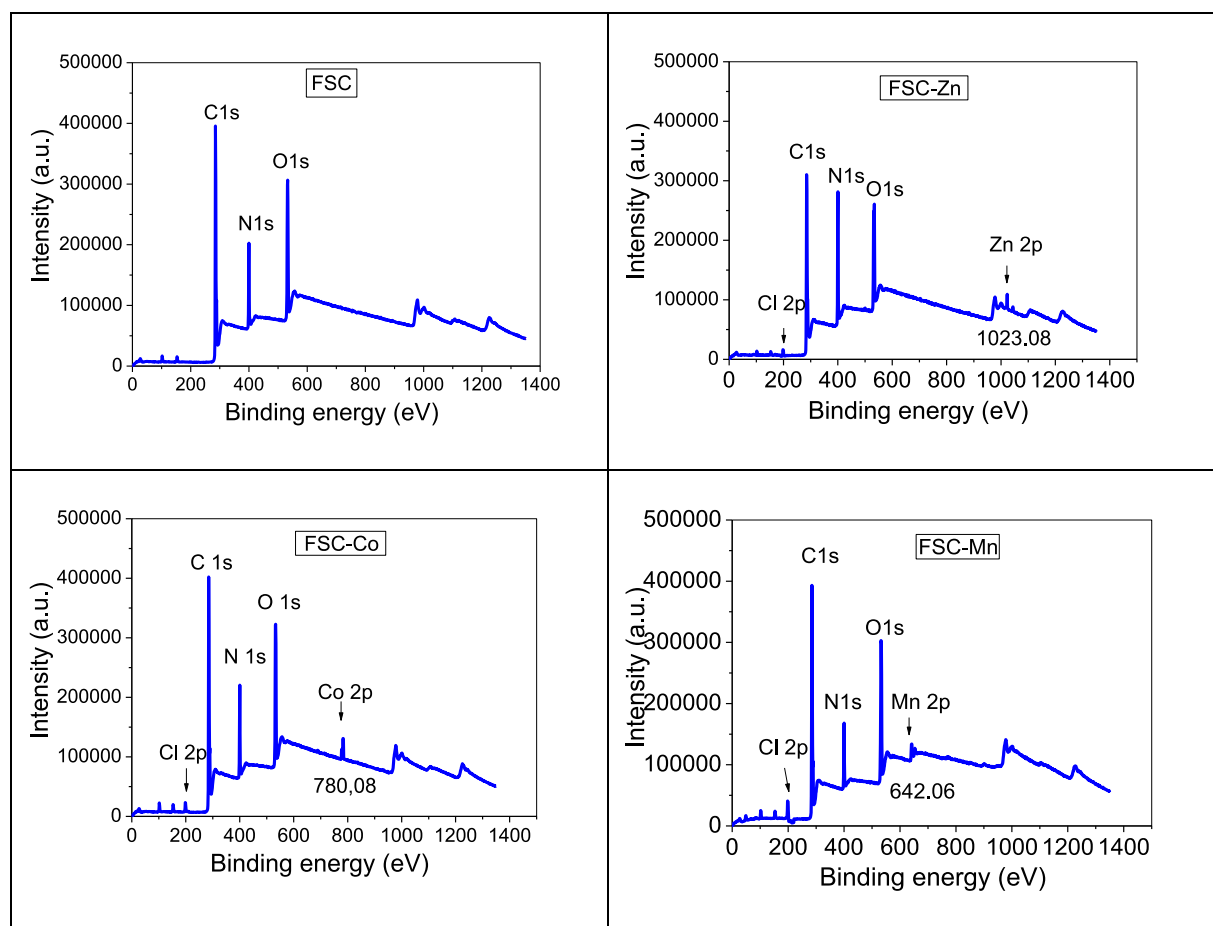


Fig. 4. X-ray photoelectron spectra of the FSC ligand and its complexes.

Tables 5

DPPH percentage inhibition from FSC and their metal complexes.

Compound	Percentage inhibition of DPPH radicals % In (%)			IC50 (mg/mL)
	1.5 (mg/mL)	3 (mg/mL)	5 (mg/mL)	
FSC	0	23.17	26.48	7.78
FSC -Co	8.64	33.57	38.53	5.97
FSC -Mn	22.13	35.90	47.88	5.18

3.3. DPPH radical scavenging

Ferrari *et al.*'s method is used to conduct the antioxidant activity test [31]. The test relies on 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, a nitrogen-containing radical with a specific absorption peak at 517 nm [61]. The absorption of the non-radical species of the DPPH free radical is altered when the antioxidant molecule binds with the DPPH free radical and reduces it to the non-radical species. It was decided to utilize the DPPH test since it is a non-enzymatic method widely used to measure a compound's ability to scavenge free radicals [62]. The antioxidant activity of Schiff base (FSC) and its transition metal complexes was quantified using the DPPH test, as seen in Fig. 7.

The transition metal complexes were much more effective in scavenging DPPH radicals than the equivalent free ligand at all concentrations tested (FSC). Table 5 summarizes the % inhibition and the IC50 values of the substances examined. However, when

compared to the standard agents, the Mn complex had equivalent or lower scavenging activity, with [FSC-Mn] demonstrating much greater scavenging ability (IC50 = 5.18 mg/mL) than FSC (7.78 mg/mL).

At the maximum concentration (5 mg/mL), the free ligand (FSC) exhibited a 26.48% activity. However, it rose dramatically to 47.88% when the manganese complex was added. Stress-induced clinical diseases may be treated using these compounds as potential therapeutic agents because of their scavenging activity against the DPPH radical, which is graded as [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC] [63]. On the other hand, the zinc complex exhibited no DPPH scavenging activity at all of the doses examined.

3.4. Theoretical study

3.4.1. Wiberg bond index matrix in the NAO basis

Wiberg indices are electronic characteristics related to electrons' density between atoms. They may be determined by natural population analysis and provide information on the link strength [64].

These values were determined for three metal complexes, including furaldehyde and semicarbazone (Table S1, see supplementary materials). The Wiberg bond index provides evidence for the postulated molecular structure. This research demonstrates the strength of the C=O (FSC-Mn and FSC-Co: O 14-C 11, O 31-C 28; FSC-Zn: O 10-C 8, O 11-C 9) and C=N bonds in all three complexes (Table S1, see supplementary material), Cl 34-Mn 33, WBI=0.75; Cl 35-Mn 33, WBI=0.74221; Cl 34-Co 33, WBI=0.87685;

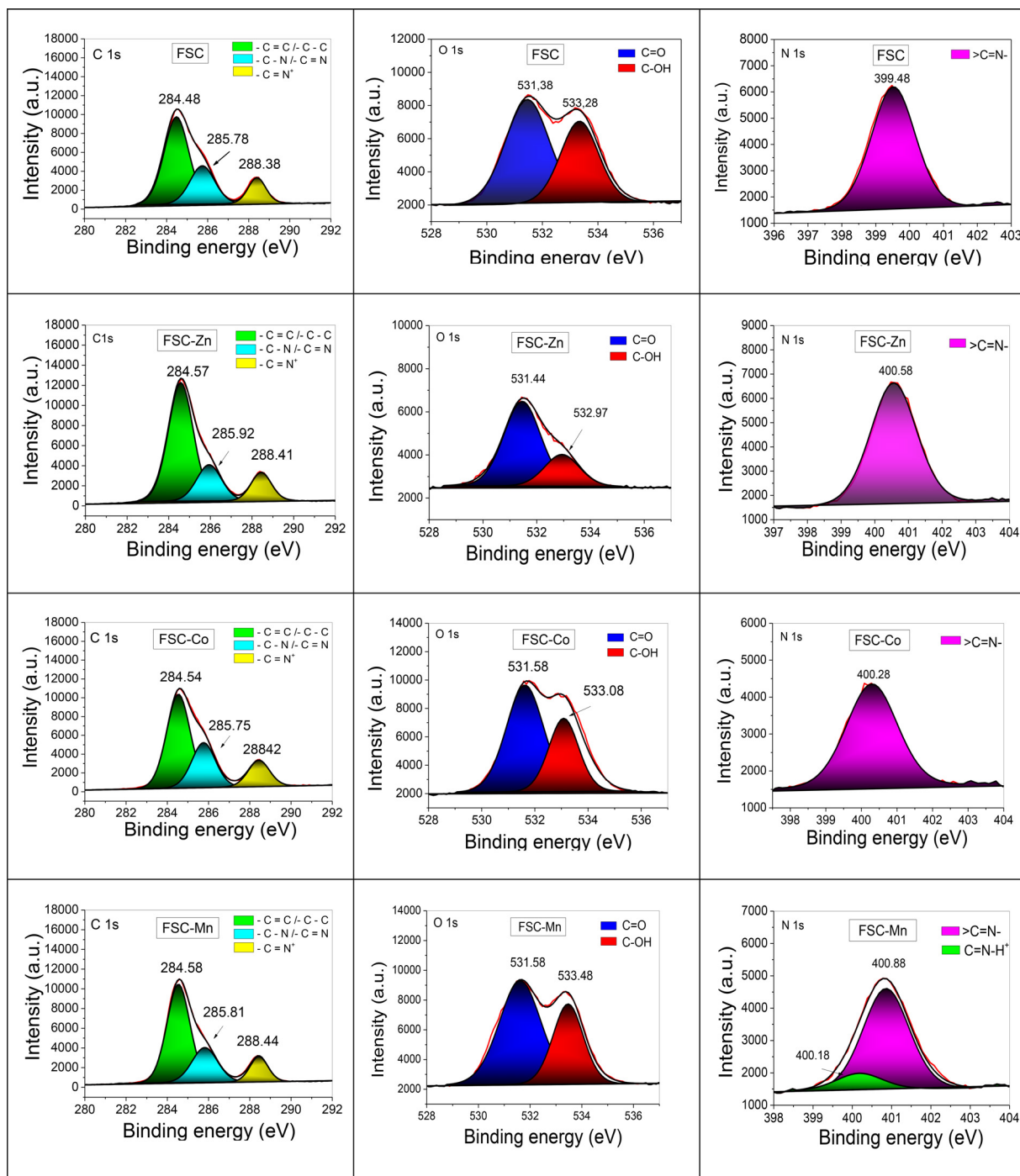


Fig. 5. The deconvoluted of C1s, N1s and O1s spectra of the FSC ligand and its complexes.

Cl 35-Co 33, WBI=0.98017; Cl 6-Zn 1, WBI=0.75982; Cl 7-Zn 1, WBI=0.74619. Metal atoms form a link with nitrogen atoms (Mn 33-N 1, WBI=0.22903; Mn 33-N 23, WBI=0.39283; Co 33-N 6, WBI=0.47426; Co 33-N 23, WBI=0.49481; Co 33-N 6, WBI=0.47426; Co 33-N 23, WBI=0.49481). Additionally, it was proven that the Mn-OH₂ (O 40-Mn 33, WBI=0.15676) bond exists.

3.4.2. AIM study

It has been shown that AIM-based electron density analysis may provide crucial information on various physical and chemical

characteristics of molecular systems [35]. Fig. 8 illustrates the results of QTAIM computations. As closed-shell interactions, Table 6 demonstrates that the $\nabla^2\rho$ values of FSC-metal complexes bonding at corresponding BCPs are positive.

Additionally, the $H(\rho)$ values for Mn-N are more negative than those for Co-N and Zn-N, which is directly related to the substantially greater magnitude of $|V|$ over G . This indicates that the bonds are more covalent, implying more stability. The Mn-OH₂ is ionic ($H/\rho=-0.05$ (low) and $|V|/G=1.024$ (limit ionic case)) [35].

On the contrary, the H/ρ values are negative, indicative of cooperative interactions. The combination of closed-shell and shared

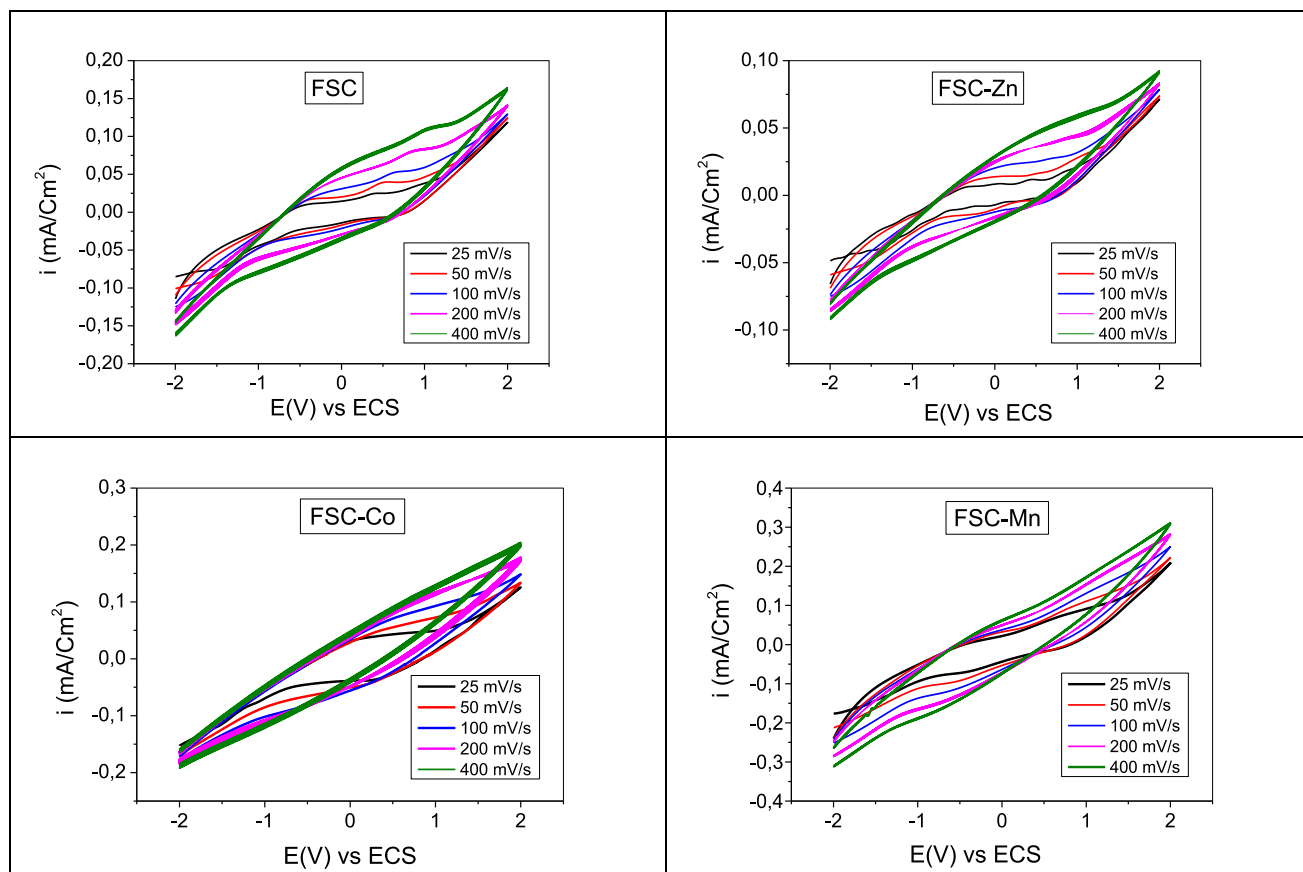


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the ligand and their metals complexes in 0.1M $\text{NBU}_4\text{PF}_6/\text{DMSO}$ solution at various scan rates: from inner to outer. 25. 50. 100. 200. and 400 mV s^{-1} .

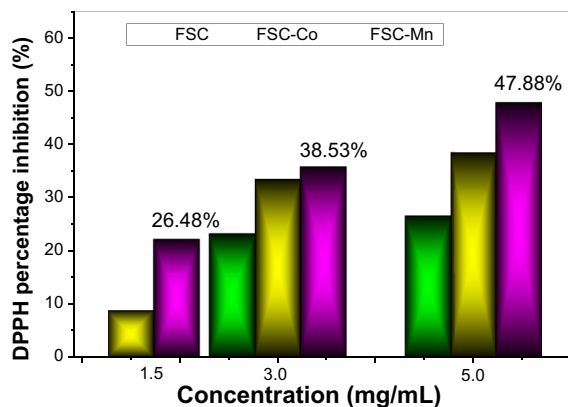


Fig. 7. DPPH free radical scavenging assays of FSC and its metal complexes.

parameters is seen in metal-ligand bonding, which is compatible with our results. Strong polar character is indicated by a high G/ρ ratio and positive atomic charges, whereas covalence is characterized by a high H/ρ ratio and a low G/ρ ratio (Table 6). As a result of the much larger magnitude of $|V(p)|$ over G , the H values for Mn-N are highly negative than those for Co-N and Zn-N. As a result, the bonds are more likely to be stable than covalent bonds. It has been shown that Mn-OH_2 is ionic ($H/\rho = -0.05$ (low) and $|V|/G = 1.024$ (limit ionic case) [35].

Table 6
AIM study parameters.

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	G/ρ	V/ρ	$H/\rho = G/\rho + V/\rho$	$ V /G$
FSC-Co						
33 (Co-N)	0.0772	0.331	1.244	-1.399	-0.155	1.136
34 (Co-N)	0.0822	0.359	1.265	-1.448	-0.182	1.136
35 (Co-Cl)	0.0900	0.295	1.122	-1.422	-0.300	1.266
36 (Co-Cl)	0.0953	0.304	1.133	-1.459	-0.325	1.299
FSC-Mn						
33 (Mn-N)	0.069	0.250	1.087	-1.275	-0.188	1.163
34 (Mn-N)	0.068	0.238	1.059	-1.250	-0.191	1.176
35 (Mn-Cl)	0.061	0.169	0.902	-1.115	-0.213	1.235
36 (Mn-Cl)	0.060	0.169	0.917	-1.117	-0.200	1.220
41 (Mn-O)	0.060	0.280	1.217	-1.267	-0.050	1.042
FSC-Zn						
1 (Zn-N)	0.091	0.516	1.516	-1.626	-0.110	1.064
2 (Zn-N)	0.090	0.512	1.533	-1.633	-0.100	1.064
3 (Zn-Cl)	0.074	0.265	1.108	-1.311	-0.203	1.190
4 (Zn-Cl)	0.076	0.279	1.132	-1.329	-0.197	1.190

3.4.3. Electron localization function (ELF)

Fig. 9 shows the covalent and ionic bonds present in the FSC-metal complexes on the ELF contour map [65]. Except for the Co-Cl bond, metal-Cl bonds are shown as two partly conjoined outlines. These results demonstrate that Zn-Cl and Mn-Cl are ions, but Co-Cl is a covalent cation. The metal-N connections are also mentioned in the same vein. The FSC-Zn and FSC-Mn complexes are determined to be ionic, but the FSC-Co complex is covalent.

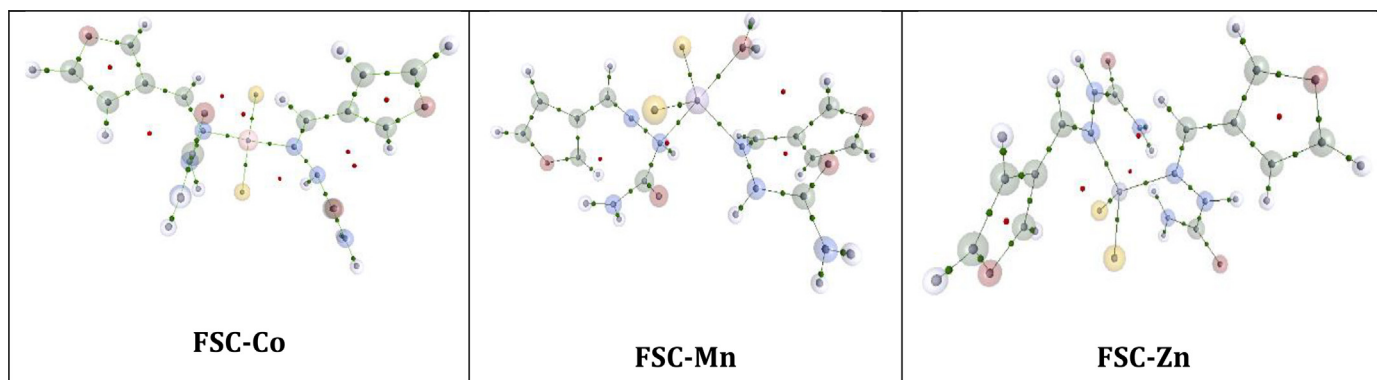


Fig. 8. AIM bond critical bonds for the FSC-Metal complexes.

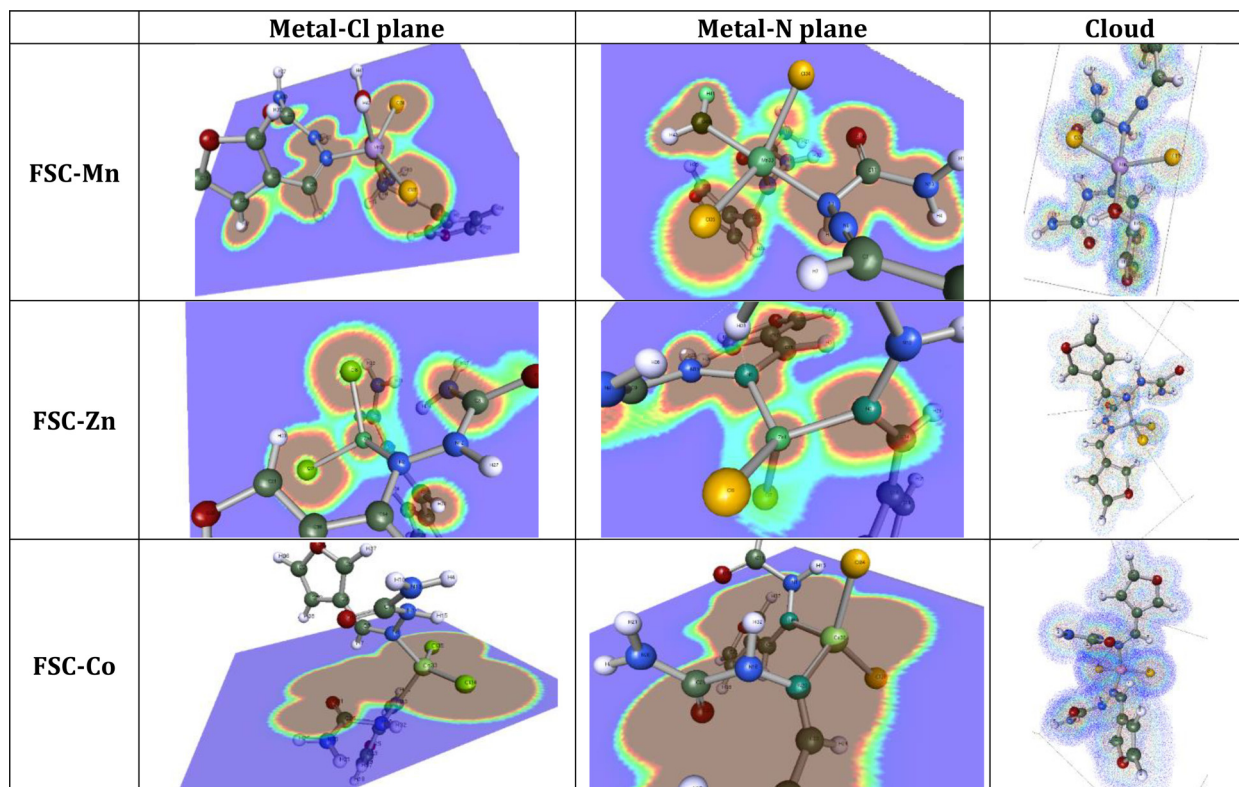


Fig. 9. Electron localization function of the three FSC-metal complexes.

4. Conclusion

Metallo-complexes of 2-furaldehyde semicarbazone with Mn(II), Co(II), and Zn(II) were produced and analyzed. FT-IR, Powder X-ray, XPS, and other physicochemical and spectroscopic approaches were used in conjunction with theoretical study to determine the identity of each molecule.

Cyclic voltammetry was used to examine the electroactivity of these compounds in a DMSO/NBu₄PF₆ solution with a glassy carbon (GC) working electrode. To demonstrate the antioxidant capabilities of the ligands and complexes, we also used the DPPH free radical scavenging experiment. Based on their scavenging efficiency against DPPH radicals, the test samples may be ranked as follows: [FSC-Mn] > [FSC-Co] > [FSC]. In the future, these molecules may be used to create treatments for stress-related clinical diseases. A theoretical DFT research shows the ionic nature of the FSC-Zn and FSC-Mn complexes with the covalent bonding of FSC-Co.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Chérifa Boulechfar: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Hana Ferkous:** Supervision, Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Siheem Boufas:** Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Malika Berredjem:** Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Amel Delimi:** Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing.

ing. **Souad Djellali**: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Amel Djedouani**: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Rania Bahadi**: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Sihem Laamari**: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Krishna Kumar Yadav**: Funding acquisition. **Byong-Hun Jeon**: Funding acquisition. **Wahiba Bouchelaghem**: Investigation, Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Manawwer Alam**: Conceptualization, Methodology, Software, Writing – review & editing. **Yacine Benguerba**: Conceptualization, Methodology, Software, Writing – review & editing.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

The authors are grateful for the support of the researchers supporting project number (RSP-2021/113), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.134007.

References

- [1] E. Franco, E. López-Torres, M. Mendiola, M. Sevilla, Synthesis, spectroscopic and cyclic voltammetry studies of copper(II) complexes with open chain, cyclic and a new macrocyclic thiosemicarbazones, *Polyhedron* 19 (2000) 441–451, doi:10.1016/S0277-5387(99)00383-6.
- [2] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J.P. Deloume, Synthesis, characterization, electrochemical behaviour and catalytic activity of manganese(II) complexes with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases, *Transit. Metal Chem.* 23 (1998) 443–447, doi:10.1023/A:1006945006419.
- [3] Y. Hamada, The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material, *IEEE Trans. Electron Devices* 44 (1997) 1208–1217, doi:10.1109/16.605456.
- [4] S. Kannan, M.R.A. Pillai, P.A. Droegge, S. Jurisson, C.L. Barnes, Synthesis and crystal structure of a novel trinuclear copper(II) complex from amine-phenol ligand, *Inorg. Chim. Acta* 254 (1997) 397–400, doi:10.1016/S0020-1693(96)05177-8.
- [5] M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, Sensing with chemically and biologically modified carbon electrodes. A review, *Analyst* 120 (1995) 1029, doi:10.1039/an952001029.
- [6] Z. Quan, S. Chen, Y. Li, X. Cui, Adsorption behaviour of Schiff base and corrosion protection of resulting films to copper substrate, *Corros. Sci.* 44 (2002) 703–715, doi:10.1016/S0010-938X(01)00077-4.
- [7] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R.A. Wheatley, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1785–1797, doi:10.1016/j.ica.2004.11.026.
- [8] E.M. McGarrigle, D.G. Gilheany, Chromium– and Manganese–salen promoted epoxidation of alkenes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1563–1602, doi:10.1021/cr0306945.
- [9] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, Y. Benguerba, H. Behloul, A. Çukurovali, Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: experimental measurements and quantum chemical calculations, *J. Mol. Liq.* 307 (2020) 112957 Jun., doi:10.1016/j.molliq.2020.112957.
- [10] Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang, P. Li, Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan, *Carbohydr. Res.* 342 (2007) 1329–1332, doi:10.1016/j.carres.2007.04.006.
- [11] M. Amjad, S.H. Sumrra, M.S. Akram, Z.H. Chohan, Metal-based ethanalamine-derived compounds: a note on their synthesis, characterization and bioactivity, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 31 (2016) 88–97, doi:10.1080/14756366.2016.1220375.
- [12] J. Lv, T. Liu, S. Cai, X. Wang, L. Liu, Y. Wang, Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1888–1896, doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.07.014.
- [13] Z.H. Chohan, M. Arif, M.A. Akhtar, C.T. Supuran, Metal-based antibacterial and antifungal agents: synthesis, characterization, and *in vitro* biological evaluation of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with amino acid-derived compounds, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2006 (2006) 1–13, doi:10.1155/BCA/2006/83131.
- [14] E. Gungor, S. Celen, D. Azaz, H. Kara, Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt (III) complexes: synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 94 (2012) 216–221, doi:10.1016/j.saa.2012.03.034.
- [15] X. Dong, Increase of bioavailability for poorly water soluble and/or poorly permeable drugs by in situ selfassembly nanoparticles, *Proceedings of the 18th International Conference on Medicinal Chemistry & Targeted Drug Delivery*, *Med. Chem.* (2017) 07–11, doi:10.4172/2161-0444-C1-036.
- [16] U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P.A. Vigato, Cyclic and acyclic compartmental Schiff bases, their reduced analogues and related mononuclear and heterodinuclear complexes, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 4191–4207, doi:10.1016/j.ica.2004.06.007.
- [17] A. Mentès, M. Sarbay, B. Hazer, H. Arslan, Molybdenum tetracarbonyl complexes with linear chain polyether-containing Schiff base ligands and their reactivity in the polymerization of methyl methacrylate, *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005) 76–80, doi:10.1002/aoc.835.
- [18] G.T. Morgan, J.D.M. Smith, CXXVII.—Researches on residual affinity and coordination. Part XXVI. A quadridentate group in combination with bivalent metals, *J. Chem. Soc.* 129 (1926) 912–921, doi:10.1039/JR9262900912.
- [18] G. Schwarzenbach, K. Lutz, Di-imide enolisierbarer diketone und dialdehyde, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 1139–1146, doi:10.1002/hlca.194002301139.
- [20] A. Pui, C. Policar, J.-P. Mahy, Electronic and steric effects in cobalt Schiff bases complexes: synthesis, characterization and catalytic activity of some cobalt(II) tetra-halogens-dimethyl salen complexes, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2139–2144, doi:10.1016/j.ica.2006.10.040.
- [21] M.J. Carter, D.P. Rillema, F. Basolo, Oxygen carrier and redox properties of some neutral cobalt chelates. Axial and in-plane ligand effects, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 392–400, doi:10.1021/ja00809a012.
- [22] N.S. Enikolopyan, K.A. Bogdanova, K.A. Askarov, Metal complexes of porphyrine and azaporphyrine compounds as catalysts of reactions involving oxidation by molecular oxygen, *Russ. Chem. Rev.* 52 (1983) 13–26, doi:10.1070/RC1983v052n01ABEH002794.
- [23] W.H. Leung, C.M. Che, Oxidation chemistry of ruthenium-salen complexes, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4619–4622, doi:10.1021/ic00325a016.
- [24] S. Samal, Synthesis and metal ion uptake studies of chelating resins derived from formaldehyde–furfuraldehyde condensed phenolic Schiff bases of 4,4'-diaminodiphenylether and o-hydroxyacetophenone, *Talanta* 57 (2002) 1075–1083, doi:10.1016/S0039-9140(02)00144-3.
- [25] I. Kaabi, L. Sibous, T. Douadi, S. Chafaa, X-ray structure of a new ligand: di[(4-phenylimino) 4-diethyl salicylaldehyde] ether and electrochemical study of its copper (II) and cobalt (II) complexes, *J. Mol. Struct.* 1084 (2015) 216–222, doi:10.1016/j.molstruc.2014.12.023.
- [26] A. Marir, T.N. Mouas, B. Anak, E. Jeanneau, A. Djedouani, L. Aribi-Zouieouche, F. Rabilloud, Cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes based on DHA: synthesis, X-ray crystal structure, antibacterial activity and DFT computational studies, *J. Mol. Struct.* 1217 (2020) 128353, doi:10.1016/j.molstruc.2020.128353.
- [27] I. Ejidike, P. Ajibade, Ruthenium(III) complexes of heterocyclic tridentate (ONN) Schiff Base: synthesis, characterization and its biological properties as an antitumoral and antiproliferative agent, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (1) (2016) 60 Jan., doi:10.3390/ijms17010060.
- [28] B.S. Craven, et al., Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases, *Inorg. Chim. Acta* 363 (14) (2010) 4048–4058 Nov., doi:10.1016/j.ica.2010.08.009.
- [29] K.S. Prasad, L.S. Kumar, S. Chandan, B. Vijaya, H.D. Revanasiddappa, synthesis, characterization and dna interaction studies of copper(II) complex of 4(3h)-quinazolinone-derived schiff base, *Analele Universitatii Bucuresti-Chimie* 20 (1) (2011) 07–13.
- [30] G. Ibrahim, E. Chebli, M.A. Khan, G.M. Bouet, Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde) semicarbazone, *Transit. Metal Chem.* 24 (1999) 294–298.
- [31] E. Ferrari, M. Asti, R. Benassi, F. Pignedoli, M. Saladini, Metal binding ability of curcumin derivatives: a theoretical vs. experimental approach, *Dalton Trans.* 42 (15) (2013) 5304, doi:10.1039/c3dt33072a.
- [32] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: the program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165–169, doi:10.1016/0009-2614(89)85118-8.
- [33] T. Aissaoui, Y. Benguerba, I.M. AlNashef, Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents: COSMO-RS and TURBOMOLE prediction, *J. Mol. Struct.* 1141 (2017) 451–456, doi:10.1016/j.molstruc.2017.04.009.
- [34] S. Benabid, Y. Benguerba, I.M. AlNashef, N. Haddaoui, Theoretical study of physicochemical properties of selected ammonium salt-based deep eutectic solvents, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 38–46, doi:10.1016/j.molliq.2019.04.052.
- [35] W. Bououden, Y. Benguerba, A.S. Darwish, A. Attoui, T. Lemaoui, M. Balsamo, A. Erto, I.M. AlNashef, Surface adsorption of crizotinib on carbon and boron nitride nanotubes as anticancer drug carriers: COSMO-RS and DFT molecular insights, *J. Mol. Liq.* 338 (2021) 116666, doi:10.1016/j.molliq.2021.116666.
- [36] T. Lemaoui, A.S. Darwish, A. Attoui, F. Abu Hatab, N.E.H. Hammoudi, Y. Benguerba, L.F. Vega, I.M. AlNashef, Predicting the density and viscosity of hydrophobic eutectic solvents: towards the development of sustainable solvents, *Green Chem.* 22 (2020) 8511–8530, doi:10.1039/d0gc03077e.
- [37] T. Lemaoui, N.E.H. Hammoudi, I.M. AlNashef, M. Balsamo, A. Erto, B. Ernst, Y. Benguerba, Quantitative structure properties relationship for deep eutectic solvents using S_o -profile as molecular descriptors, *J. Mol. Liq.* 309 (2020) 113165, doi:10.1016/j.molliq.2020.113165.

- [38] G. Almustafa, A.S. Darwish, T. Lemaoui, M.J. O'Conner, S. Amin, H.A. Arafat, I. AlNashef, Liquefaction of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol into hydrophobic eutectic mixtures: a multi-criteria design for eco-efficient boron recovery, *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 131342, doi:10.1016/j.cej.2021.131342.
- [39] S. Benabid, N. Haddaoui, T. Lemaoui, A.S. Darwish, Y. Benguerba, I.M. Al-nashef, Computational modeling of polydecenediol-co-citrate using benzalkonium chloride-based hydrophobic eutectic solvents: COSMO-RS, reactivity, and compatibility insights, *J. Mol. Liq.* 339 (2021) 116674, doi:10.1016/j.molliq.2021.116674.
- [40] T. Lemaoui, F. Abu Hatab, A.S. Darwish, A. Attoui, N.E.H. Hammoudi, G. Almustafa, M. Benaicha, Y. Benguerba, I.M. Alnashef, Molecular-based guide to predict the pH of eutectic solvents: promoting an efficient design approach for new green solvents, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 5783–5808, doi:10.1021/acssuschemeng.0c07367.
- [41] T. Lemaoui, A.S. Darwish, N.E.H. Hammoudi, F. Abu Hatab, A. Attoui, I.M. Al-nashef, Y. Benguerba, Prediction of electrical conductivity of deep eutectic solvents using COSMO-RS sigma profiles as molecular descriptors: a quantitative structure-property relationship study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 13343–13354, doi:10.1021/acs.iecr.0c02542.
- [42] M.H. Mahross, K. Efil, T.A.S. El-Nasr, O.A. Abbas, Synthesis, characterization and corrosion inhibition of N'-phenylbenzohydrazide derivative metal complexes: experimental and quantum chemical studies, *Z. Phys. Chem.* 233 (2019) 949–972, doi:10.1515/zpch-2018-1211.
- [43] M.A. Neelakantan, S.S. Marriappan, J. Dharmaraja, T. Jeyakumar, K. Muthukumar, Spectral, XRD, SEM and biological activities of transition metal complexes of polydentate ligands containing thiazole moiety, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 628–635, doi:10.1016/j.saa.2008.01.023.
- [44] I. Ejidike, Cu(II) Complexes of 4-[(1E)-N-(2-(Z)-Benzylideneamino)ethyl]ethanimidoyl]benzene-1,3-diol Schiff Base: synthesis, spectroscopic, *in-vitro* antioxidant, antifungal and antibacterial studies, *Molecules* 23 (2018) 1581, doi:10.3390/molecules23071581.
- [45] R. Selwin Joseyphus, M. Sivasankaran Nair, Synthesis, characterization and biological studies of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes derived from indole-3-carboxaldehyde and glycylglycine as Schiff base ligand, *Arab. J. Chem.* 3 (2010) 195–204, doi:10.1016/j.arabjc.2010.05.001.
- [46] M.L. Harikumar Nair, Anju.S. Appukuttan, Syntheses, spectral, surface morphological and gamma ray irradiation studies of some oxomolybdenum(V) and dioxomolybdenum(VI) complexes of an azo dye derived from 4-aminoantipyrine, *J. Korean Chem. Soc.* 56 (2012) 217–227, doi:10.5012/jkcs.2012.56.2.217.
- [47] K. Buldurun, N. Turan, E. Bursal, A. Aras, A. Mantarçı, N. Çolak, F. Türkan, İ. Gülçin, Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes, *J. Biomol. Struct. Dyn.* 46 (1) (2020) 283–297, doi:10.1080/07391102.2020.1802340.
- [48] S.A. Aly a, S.K. Fathalla b, Preparation, characterization of some transition metal complexes of hydrazine derivatives and their antibacterial and antioxidant activities, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 3735–3750, doi:10.1016/j.arabjc.2019.12.003.
- [49] A. Kahlouche, H. Ferkous, A. Delimi, S. Djellali, K.K. Yadav, A.M. Fallatah, B.-H. Jeon, K. Ferial, C. Boulechfar, Y. Ben Amor, Y. Benguerba, Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118397, doi:10.1016/j.molliq.2021.118397.
- [50] Z. Meriem, F. Hana, D. Souad, B. Abderrazak, M.A. Amin, R. Leila, A. Belakhdar, B.-H. Jeon, C. Boulechfar, Y. Benguerba, Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106482, doi:10.1016/j.jece.2021.106482.
- [51] N. Tiwari, R.K. Mitra, M. Yadav, Corrosion protection of petroleum oil well/tubing steel using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: experimental and theoretical investigation, *Surf. Interfaces* 22 (2021) 100770, doi:10.1016/j.surfint.2020.100770.
- [52] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123–133, doi:10.1016/j.corsci.2013.05.023.
- [53] M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: gravimetric, electrochemical and XPS studies, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 952–966, doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.115.
- [54] H. Lahbib, S. Ben Hassen, H. Gerengi, M. Rizvi, Y. Ben Amor, Corrosion inhibition performance of dwarf palm and *Cynara cardunculus* leaves extract for St37 steel in 15% H₂SO₄: a comparative study, *J. Adhes. Sci. Technol.* 35 (2021) 691–722, doi:10.1080/01694243.2020.1819701.
- [55] C. Boulechfar, H. Ferkous, S. Djellali, M.A. Amin, S. Boufas, A. Djedouani, A. Delimi, Y. Ben Amor, K. Kumar Yadav, B.-H. Jeon, Y. Benguerba, DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 344 (2021) 117874, doi:10.1016/j.molliq.2021.117874.
- [56] I.B. Onyechu, I.B. Obot, A.H. Alamri, C.A. Eziukwu, Effective acid corrosion inhibitors for X60 steel under turbulent flow condition based on benzimidazoles: electrochemical, theoretical, SEM, ATR-IR and XPS investigations, *Eur. Phys. J. Plus* 135 (2020) 129, doi:10.1140/epjps/s13360-020-00167-4.
- [57] M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, M. Lebrini, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosea* plant: electrochemical, phytochemical and XPS studies, *Electrochim. Acta* 131 (2014) 96–105, doi:10.1016/j.electacta.2013.12.023.
- [58] O. Chebout, C. Trifa, S. Bouacida, M. Boudraa, H. Imane, M. Merzougui, W. Mazouz, K. Ouari, C. Boudaren, H. Merazig, Two new copper (II) complexes with sulfanilamide as ligand: synthesis, structural, thermal analysis, electrochemical studies and antibacterial activity, *J. Mol. Struct.* 1248 (2022) 131446, doi:10.1016/j.molstruc.2021.131446.
- [59] C. Dehchar, I. Chikouche, R. Kherrat, S. Zougar, A. Zouaoui, Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole thin film incorporating palladium particles, *Surf. Rev. Lett.* 24 (2017) 1750118, doi:10.1142/S0218625X17501189.
- [60] G.A. Shagisultanova, A.V. Shchukarev, T.V. Semenistaya, Possibilities of X-ray photoelectron spectroscopy in studying the structure and properties of polymers based on transition metal complexes with schiff bases, *Russ. J. Inorg. Chem.* 50 (2005) 912–924.
- [61] D. Arcos, A. López-Noriega, E. Ruiz-Hernández, O. Terasaki, M. Vallet-Regí, Ordered mesoporous microspheres for bone grafting and drug delivery, *Chem. Mater.* 21 (6) (2009) 1000–1009 Mar., doi:10.1021/cm801649z.
- [62] C. Sulpizio, S.T.R. Müller, Q. Zhang, L. Brecker, A. Rompel, Synthesis, characterization, and antioxidant activity of Zn²⁺ and Cu²⁺ coordinated polyhydroxy-chalcone complexes, *Monatshefte für Chem.* 147 (11) (2016) 1871–1881 Nov., doi:10.1007/s00706-016-1822-7.
- [63] I.P. Ejidike, P.A. Ajibade, Synthesis, characterization and biological studies of metal(II) complexes of (3E)-3-[(2-((E)-[1-(2,4-dihydroxyphenyl) ethylidene] amino)ethyl) imino]-1-phenylbutan-1-one Schiff Base, *Molecules* 20 (2015) 9788–9802 May., doi:10.3390/molecules20069788.
- [64] K.B. Wiberg, Application of the people-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbonyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083–1096, doi:10.1016/0040-4020(68)88057-3.
- [65] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397–5403.