

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : Sciences-Physiques

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

par

Fouad BENTISS

Maître de Conférences

Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences d'Eljadida, Maroc

Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques,
Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion
et des Propriétés Complexantes

Synthèse des travaux

Soutenue le 7 Novembre 2006 devant la commission d'examen :

VLADIMIR B. ARION	RAPPORTEUR
JEAN-PAUL PRADERE	RAPPORTEUR
FABRIZIO ZUCCHI	RAPPORTEUR
MICHEL LAGRENEE	EXAMINATEUR
MICHEL TRAISNEL	EXAMINATEUR
JEAN-PIERRE WIGNACOURT	EXAMINATEUR

Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes

Fouad Bentiss

Habilitation, Université Lille I

Table des matières

Partie A : Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs..... 1

1. Corrosion et protection.....	2
2. Les inhibiteurs de corrosion.....	3
2.1. Historique.....	3
2.2. Définition et propriétés.....	4
2.3. Utilisations industrielles courantes.....	5
2.4. Les classes d'inhibiteurs.....	5
2.4.1. Nature de l'inhibiteur.....	6
2.4.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	6
2.4.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	6
2.4.2. Mécanisme d'action électrochimique.....	7
2.4.3. Mécanismes d'action interfaciale.....	8
2.4.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	8
2.4.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	10
2.5. Domaine d'application.....	10
3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	11
3.1. Liaison électrostatique.....	11
3.2. Liaison chimique.....	12
3.2.1. Influence de la structure de la molécule.....	12
3.2.2. Influence de la charge de surface.....	13
3.3. Liaison π	13
3.4. Complexes de surface.....	13
3.5. Liaison hydrogène.....	14
4. Inhibiteurs organiques de décapage.....	14
4.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage.....	14
4.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage.....	15
4.2.1. Composés organiques azotés.....	15
4.2.2. Composés organiques soufrés.....	16
4.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène.....	17
4.3. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	19

5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	28
5.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	29
5.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.....	29
5.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe I = f(E) au voisinage du potentiel de corrosion.....	29
5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	29
5.5. La gravimétrie.....	30
6. Méthodes d'analyse utilisées.....	30
6.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	30
6.2. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	30
7. Conclusion.....	31
Bibliographie.....	32

Partie B : Conception de nouveaux composés organiques inhibiteurs de corrosion.... 36

Chapitre I: Les triazoles

I.1. Introduction.....	39
I.2. Synthèse de 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles.....	41
I.2.1. Synthèse par chauffage classique.....	41
I.2.2. Synthèse sous irradiation micro-ondes.....	44
I.2.2.1. Introduction.....	44
I.2.2.2. Appareillage.....	44
I.2.2.3. Principe.....	45
I.2.2.4. Synthèse organique assistée par micro-ondes.....	47
I.2.2.5. Procédure expérimentale.....	48
I.3. Synthèse de 3,5-diaryl-1,2,4-triazoles.....	50
Bibliographie.....	55

Chapitre II: Les oxadiazoles et les thiadiazoles

II.1. Les 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles.....	57
II.1.1. Synthèse par chauffage classique.....	58
II.1.2. Synthèse sous irradiation micro-ondes.....	60
II.2. Les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles.....	61
II.2.1. Introduction.....	61
II.2.2. Synthèse.....	62
II.2.3. Résultats et discussions.....	65
II.3. Conclusion.....	66
Bibliographie.....	67

Chapitre III: Les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole

III.1. Introduction.....	69
III.2. Synthèse des polyéthers macrocycliques.....	70
III.2.1. Méthode proposée.....	70
III.2.2. Synthèse par chauffage classique.....	74
III.2.3. Résultats et discussions.....	75
III.2.4. Synthèse sous irradiation micro-ondes.....	76
III.3. Etude cristallographique.....	77
III.4. Conclusion.....	81
Bibliographie.....	82

**Partie C : Etudes physicochimiques de l'inhibition de la corrosion de l'acier
en milieu acide 83**

**Chapitre I: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les
thienylthiadiazoles**

I.1. Etude comparative entre le 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole et le 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole en milieu HCl 1M.....	87
I.1.1. Matériel.....	87
I.1.2. Influence de la concentration.....	88
I.1.2.1. Etude gravimétrique.....	88
I.1.2.2. Etudes électrochimiques.....	90
I.1.2.2.a. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique).....	94
I.1.2.2.b. La spectroscopie d'impédance électrochimique	
I.1.3. Influence du temps d'immersion.....	98
I.1.4. Effet de la charge de l'électrode.....	99
I.1.5. Effet de la température.....	102
I.1.6. Isotherme d'adsorption.....	108
I.1.7. Analyse du film organique formé.....	113
I.1.7.1. Etude topographique par MEB.....	113
I.1.7.2. Analyse de surface par XPS.....	115
I.2. Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion.....	118
I.2.1 Généralité.....	118
I.2.2. Le modèle utilisé.....	119
I.2.3. Résultats.....	119
I.3. Influence de la nature du milieu corrosif.....	123
I.3.1. Evaluation des propriétés inhibitrices des thienylthiadiazoles en milieu sulfurique normal.....	123
I.3.2. Adsorption et formation d'un film organique protecteur.....	126
I.4. Viabilité Cellulaire.....	130
I.4.1. Taux de survie.....	130
I.4.2. Système de culture.....	130
I.4.3. Résultat.....	131
I.5. Conclusion.....	132
Bibliographie.....	134

**Chapitre II: L'effet synergétique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de
l'acier en milieu acide par les thiadiazoles**

II.1. Comparaison des propriétés inhibitrices du 4-MTH en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0,5M.....	138
II.2. Etude de l'effet de synergie.....	139
III.2.1. Influence du 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole.....	139
III.2.2. Influence des halogénures.....	140
II.3. Etude détaillée de l'effet de l'ion iodure sur l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique.....	142
II.3.1. Influence du 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole.....	142
II.3.2. Influence de la concentration en KI.....	144
II.3.3. Effet de synergie du 4-MTH et KI.....	145
II.3.4. Isotherme d'adsorption.....	148
II.4. Conclusion.....	151
Bibliographie.....	152

Chapitre III: Thiadiazoles dissubstitués : effet de la structure sur les propriétés inhibitrices de la corrosion en milieu acide

III.1. Etude de l'effet de la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle sur le pouvoir inhibiteur de 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu acide.....	153
III.1.1. Evaluation des propriétés inhibitrices des <i>n</i> -PTH.....	153
III.1.2. Le phénomène d'adsorption.....	157
III.1.3. Stimulation de la corrosion en milieu perchlorique.....	160
III.1.4. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion.....	164
III.1.5. Conclusion.....	167
III.2. Etude de l'effet de la position de l'atome de soufre dans l'entité thiadiazole sur l'activité inhibitrice.....	168
III.2.1. Etude comparative.....	168
III.2.2. Calculs théoriques.....	170
III.3. Etude de l'effet donneur-attracteur du substituant de l'entité 1,3,4-thiadiazole contre la corrosion de l'acier en milieu acide.....	170
III.3.1. Etudes électrochimiques des thiadiazoles dissubstitués.....	171
III.3.2. Corrélation structure activité anti-corrosion pour les thiadiazoles dissubstitués.....	174
Bibliographie.....	179

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole

IV.1. Etude gravimétrique.....	181
IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	184
IV.3. Isotherme d'adsorption.....	188
IV.4. Corrélation structure activité anticorrosion.....	190
IV.5. Conclusion.....	194
Bibliographie.....	195

Partie D : Synthèses et études physicochimiques de nouveaux complexes de coordination 196

Chapitre I: Complexes mononucléaires..... 199

Chapitre II: Complexes binucléaires..... 213

Conclusion générale et perspectives.....230

Partie A

Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

1. Corrosion et protection

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage; pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie

auxquelles s'ajoutent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

2. Les inhibiteurs de corrosion

2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [3]. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé.

2.2. Définition et propriétés

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la *Nationale Association of Corrosion Engineers* (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [4].

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène = *scavengers*) [5]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- soit comme protection permanente; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [6] ;
- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage); dans ce cas, le contrôle du système est *a priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

2.3. Utilisations industrielles courantes

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

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

2.4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (figure 1). Des classements simples peuvent être proposés [7]:

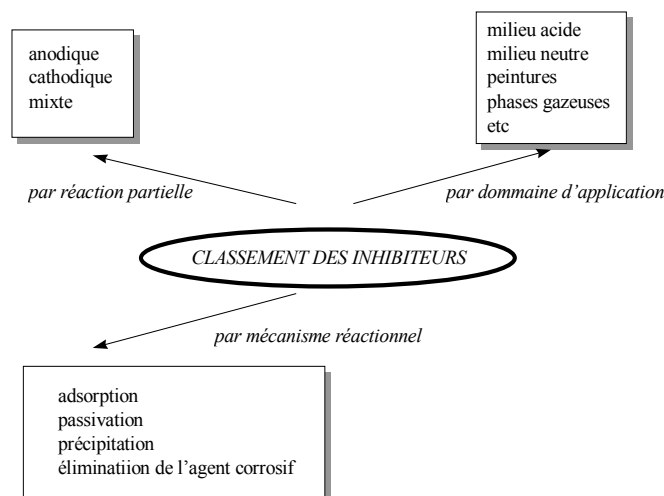


Figure 1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

- soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

2.4.1. Nature de l'inhibiteur

2.4.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [8]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

2.4.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [9-12]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, nous avons mis au point, en collaboration avec la Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SN CZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [13].

2.4.2. Mécanisme d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figure 1). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure 2) [14].

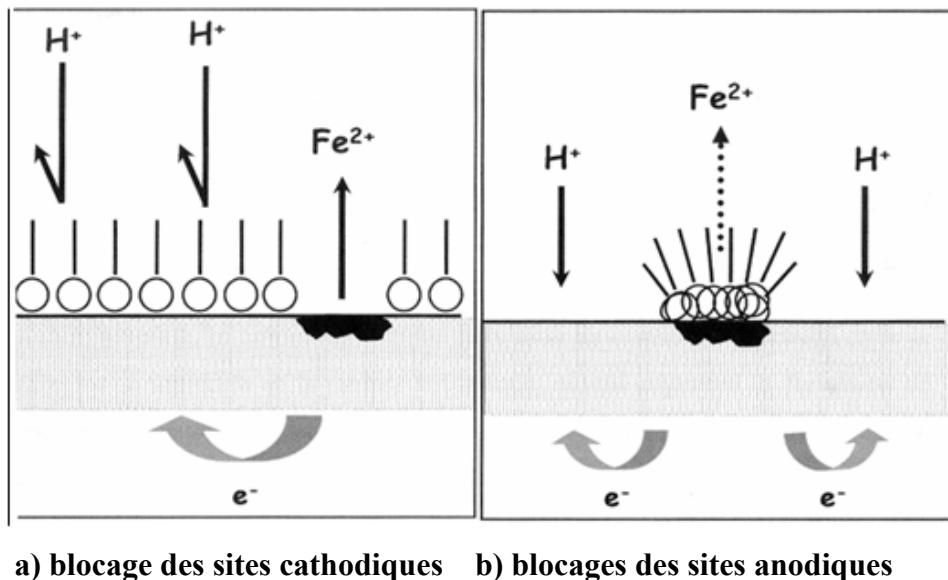


Figure 2. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

2.4.3. Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemples, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de l'acier [15]) en milieu aqueux de pH neutre.

2.4.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- les forces de *dispersion* (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.
- les *liaisons hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électriques (forces électrostatiques).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{ZC}).

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Elle, au contraire, consiste en la mise

en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées ; la chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

Le tableau 1 met en évidence les différences essentielles entre les deux types d'adsorption [16]. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique. Un inconvénient de cette fixation plus solide de la molécule doit être mentionné au plan de l'utilisation pratique de ce moyen de protection : il est plus difficile d'éliminer le film adsorbé que dans le cas d'un inhibiteur physisorbé, ce qui peut être un inconvénient si la surface ainsi protégée doit être ultérieurement soumise à un traitement superficiel (dépôt métallique en particulier).

Tableau 1. *Comparaison liaison physique – liaison chimique*

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

2.4.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [17-19]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

2.5. Domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [20]:

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante. Le milieu étudié dans notre travail est le milieu acide; intéressons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [21,22]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

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

3.1. Liaison électrostatique

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

❖ Charge de la surface:

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{zc}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{zc} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs [23].

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

❖ Charge de l'inhibiteur:

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :

($\phi\text{-COOH} \Leftrightarrow \phi\text{-COO}^- + \text{H}^+$) ou de sa protonation ($R\text{-NH}_2 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{RNH}_3^+$). L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires [9].

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa «quasi-réversibilité». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergique de la surface, etc.

3.2. Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [24]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

3.2.1. Influence de la structure de la molécule

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

- les constantes de Hammett et de Taft, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique [25,26];
- un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition ;

➤ enfin, on a parfois relié la force d'interaction entre centre actif de la molécule inhibitrice et atome (ou ion) métallique de surface en utilisant le concept développé pour les interactions entre molécules par Pearson: concept HSAB (*hard and soft acids and bases*) de bases (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (BD, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées (AM \leftrightarrow BM ou AD \leftrightarrow BD).

3.2.2. Influence de la charge de surface

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

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

3.3. Liaison π

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

3.4. Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [27,28].

3.5. Liaison hydrogène

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

4. Inhibiteurs organiques de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [9,29,30]. D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques. Une quantité considérable de ces composés a été étudiée, pour l'essentiel dans le cas du traitement du fer et de l'acier ordinaire [31], et de nombreux produits peuvent être considérés comme raisonnablement efficaces, même si quelques-uns seulement sont utilisés à des fins commerciales.

4.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du matériau métallique à traiter et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...).

A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de décapage ou de nettoyage acide des matériaux métalliques doivent vérifier un certain nombre de critères [5]:

- ils doivent protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation,
- ils doivent rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de la dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide : dans le cas du décapage par l'acide sulfurique par exemple, le sulfate ferreux qui s'accumule lors du traitement peut accroître la vitesse de dissolution du métal de manière importante (jusqu'à 70% d'augmentation). Les produits de corrosion, lorsqu'ils sont insolubles peuvent également entraîner l'inhibiteur par précipitation, et en diminuer la concentration efficace dans la solution de décapage. Il est alors

souhaitable que l'inhibiteur reste efficace à faible concentration, c'est-à-dire que le rapport efficacité/concentration soit grand,

➤ outre des propriétés purement inhibitrices de la corrosion, un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisante par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation.

4.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage

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 soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [32,33]. Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, S, O, P [1].

4.2.1. Composés organiques azotés

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer :

➤ Amines primaires (RNH_2)

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

- alkylamines (avec des squelettes à 10–12 carbones) [15];
- arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, etc.) [34];
- diamines (avec des squelettes à 6–12 carbones) [35].

➤ **Amines secondaires (R_1R_2NH)**

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($R_1 = C_{10}$ à C_{22} et $R_2 = H$ (CH_2-CH_2-O)_n).

➤ **Amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$)**

La plus connue est l'hexaméthylènetétramine $(CH_2)_6N_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérigènes.

➤ **Ammoniums quaternaires**

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium : $(R_1R_2R_3R_4N)^+(X)^-$.

➤ **Hétérocycles azotés aromatiques**

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type N^+-RA^- . La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ($C_6N_3H_5$) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ($C_7N_3H_8$), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide. La famille des hétérocycles sera développée d'avantage dans le paragraphe 4.3.

➤ **Autres composés**

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($R_1R_2C=N-OH$ par exemple) [36], les nitriles ($RC\equiv N$) [37], les composés nitrés (RNO_2). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

- bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone [31];
- amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique [31].

4.2.2. Composés organiques soufrés

Machu a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique

[38]. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10^{-3} M [39,40].

Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre [41].

Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N-CS-NH_2$) [31]. Sont également utilisés :

- les mercaptans (RSR') [42];
- les composés sulfonium ($RR'R''S$) [43];
- les sulfoxydes ($RR'SO$) [44];
- les thiocyanates ($RSCN$) [45];
- les thiazoles ($C_3H_3N_S$) [46].

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [5]. Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazone, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

4.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités

précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

➤ **Alcools acétyléniques**

Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butynediol 1-4, le 1-octyne-3-ol sont les plus utilisés [47-50]; sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par suite de la formation de films de polymères, catalysée par le fer. Ici encore, des anions halogénures (I⁻, Cl⁻) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique [48].

➤ **Acides carboxyliques et carboxylates**

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium C₆H₅-COONa, utilisé depuis des décennies et dont l'efficacité vis-à-vis de la corrosion des métaux comme le fer [51] et, dans une moindre mesure, le cuivre et l'aluminium [52]. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente. Un certain nombre de carboxylates à plus longue chaîne, dérivés d'acides dicarboxyliques, sont également de bons inhibiteurs de la corrosion des aciers au carbone [53], à condition que leur pKa soit supérieur à 4. C'est le cas pour l'anion sébaçates [(C₂H₈)₈-(COO⁻)₂] qui entre dans certaines formulations inhibitrices de la corrosion par l'eau de systèmes caloporteurs et protège bien l'acier et la fonte. Le cinnamate de sodium, également utilisé, présente l'avantage supplémentaire d'être efficace vis-à-vis de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal [54].

➤ **Tannins**

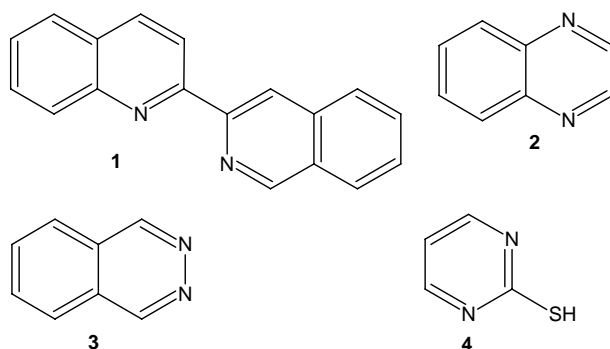
Les tannins, composés polyphénoliques, dérivés de l'acide tannique, possèdent des propriétés inhibitrices des métaux ferreux, et probablement de l'aluminium et du cuivre en milieu neutre [55,56]. Ils agissent en absorbant l'oxygène et en formant des complexes à la surface des métaux : avec le fer trivalent, l'acide tannique forme un complexe bleu-noir insoluble. L'utilisation des tannins comme inhibiteurs de la corrosion ne doit pas être confondue avec l'utilisation de l'acide tannique comme *stabilisateur* de la rouille, souvent mélangé à l'acide phosphorique qui agit comme *convertisseur* [5].

4.3. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Un nombre important d'articles, de revues, d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons la revue publiée par Schmitt en 1984 «*Application of inhibitors for acid media*» [31].

Ainsi, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion acide en utilisant des composés hétérocycliques.

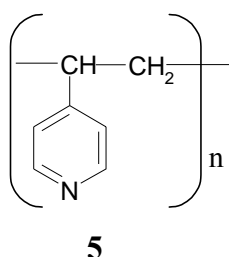
L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant plusieurs atomes d'azote ; sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudiée par Zucchi et coll. dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [57]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



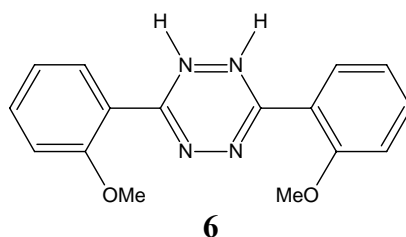
Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [58]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote, incluant des composés hétérocycliques, comme la pyridine, quinoline et diverses amines ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieux acides [59,60]. La substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement méthyle dans la pyridine entraîne une nette augmentation de son action inhibitrice [61].

L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer Armco en milieu sulfurique normale par le poly(4-vinylpyridine) (5) a été réalisée par Abed et coll. [62]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du polymère étudié en utilisant la perte de poids et des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance

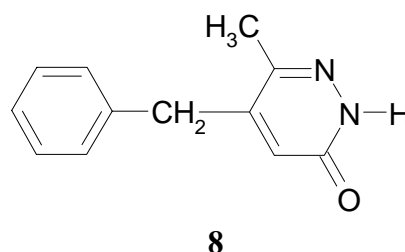
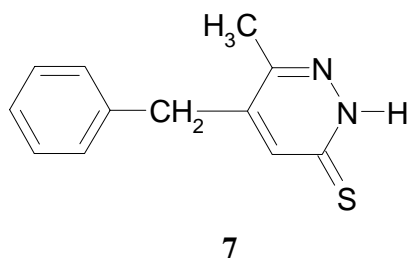
électrochimique. Il a été montré que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin.



Elkadi et coll. ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine (**6**) sur la corrosion de l'acier en milieu acide par différentes techniques [63]. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.

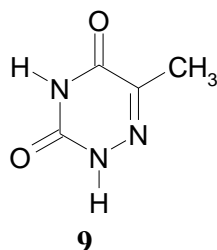


Les dérivés de la pyridazines (**7** et **8**) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la première fois par Hammouti et coll. [64]. Ils possèdent un excellent pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. D'autres études ont été réalisées sur les pyridazines, cependant, ces composés restent peu étudiés [65-67].

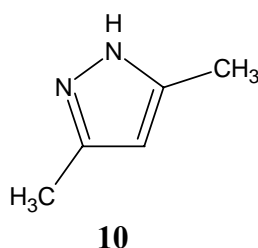


L'étude de l'effet de l'addition de quelques triazines sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu H₃PO₄ 2M a été effectuée par Bekkouch et coll. [68]. Il a été trouvé que le

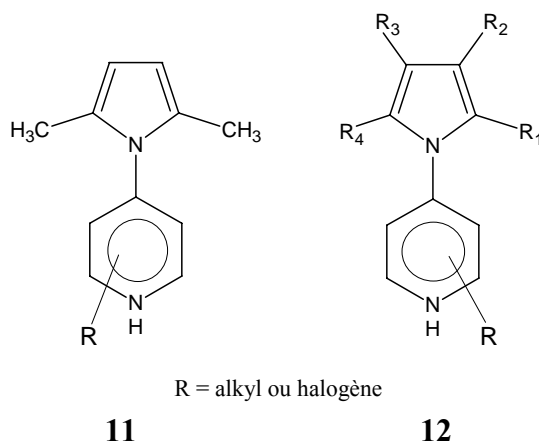
6-azathymine (**9**) est le meilleur inhibiteur de la série étudiée, atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86% à une concentration de 10^{-3} M.



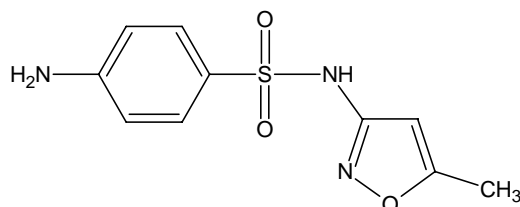
Quelques composés pyrazoliques ont été synthétisés et testés comme inhibiteurs de corrosion pour le fer Armco en milieu chlorhydrique molaire par Touhami et coll. [69]. Le 3,5-diméthylpyrazole (**10**) s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10^{-3} M.



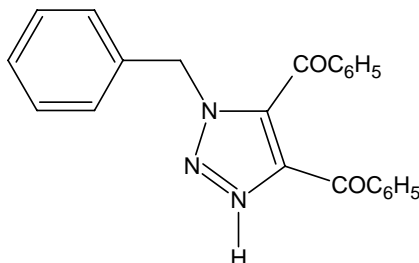
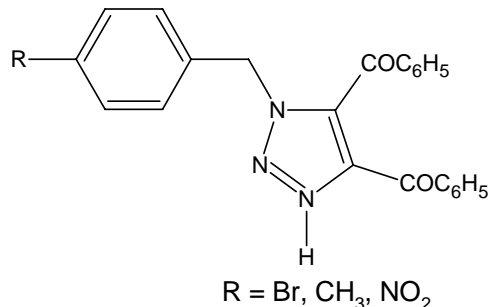
Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**11**, **12**) sur la corrosion de fer en milieu acide concentré en utilisant des méthodes électrochimiques [70]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position du groupe fonctionnel. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.



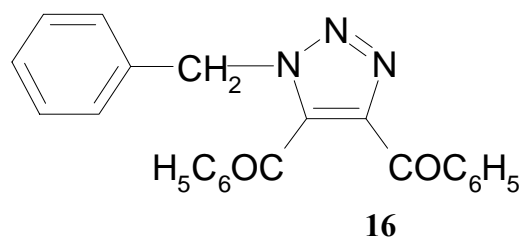
L'effet du sulphaméthoxazole (**13**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la gravimétrie [71]. Il a été trouvé que ce composé est efficace dans le milieu corrosif étudié.

**13**

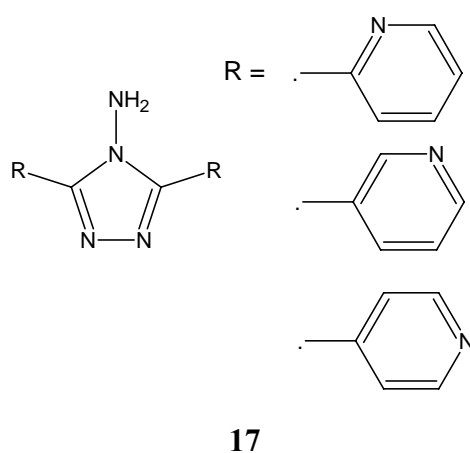
L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (**14**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [72]. Une efficacité inhibitrice supérieure à 95% a été obtenue pour le composé étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (**15**). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H > Br > CH₃ > NO₂.

**14****15**

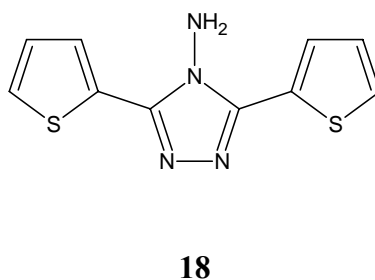
Les propriétés anticorrosion du 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (**16**) ont été évaluées, par Abdennabi et coll., en utilisant la technique de polarisation de Tafel, les mesures d'impédance et la méthode de la résistance linéaire de polarisation. La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl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



L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4) (**17**) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudiée par Mernari et coll. [73]. Le 2,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille.

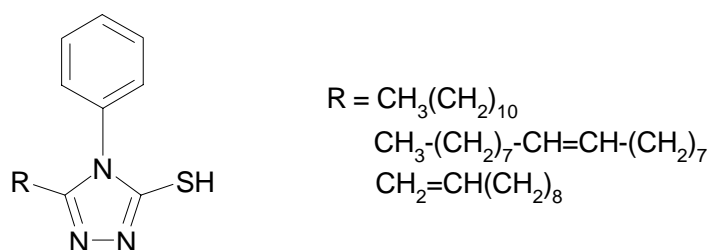


Les 2,5-bis(n-hydroxyphényl)-4-amino-1,3,4-triazoles et les 2,5-bis(n-aminophényl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4) ont été synthétisés et étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire à 30°C [74]. L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole (**18**) sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H_2SO_4 0,5M a été étudié par Bentiss et coll. en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique [75]. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.



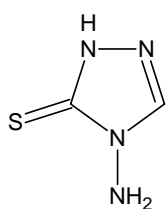
La présence de la fonction amine dans les amino-1,2,4-triazoles restreint leur utilisation dans certains milieux, par exemple comme pigments anticorrosion dans certaines peintures. La substitution de la fonction amine par un atome d'hydrogène peut être une solution pour généraliser l'utilisation des triazoles. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude physicochimique des 4H-1,2,4-triazoles ont été développées [76-79]. Les diverses études effectuées ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion acide de l'acier.

L'influence de quelques triazoles, substitués par des acides gras (**19**), sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M a été étudiée par Quraishi et coll. [80]. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces triazoles sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

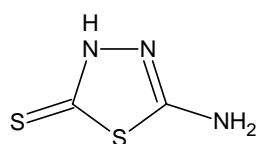


19

L'effet du 4-amino-3-thio-1,2,4-triazoline (**20**) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (**21**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3M a été étudié par Osman et coll. [81]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (**21**) augmente notablement son efficacité inhibitrice.



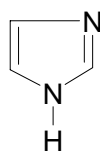
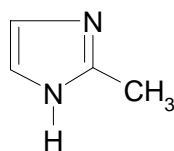
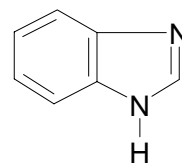
20



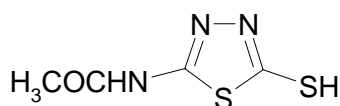
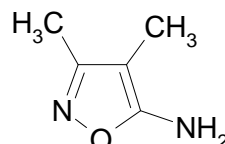
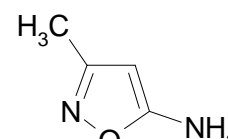
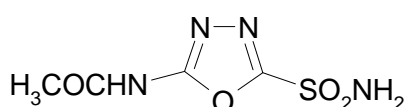
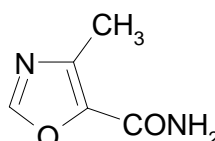
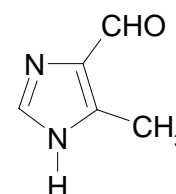
21

Les dérivés de l'imidazole sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion acide de l'acier et l'acier au carbone. L'influence de l'imidazole (**22**), le 2-méthylimidazole (**23**) et le benzimidazole (**24**) sur la pénétration de l'hydrogène et la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique normal a été étudiée par Muralidharan et coll. [82]. Ces trois

composés hétérocycliques sont plus efficaces en milieu sulfurique. Le benzimidazole (**24**) donne une efficacité supérieure à 84% en milieu sulfurique par contre le méthylimidazole joue le rôle d'accélérateur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.

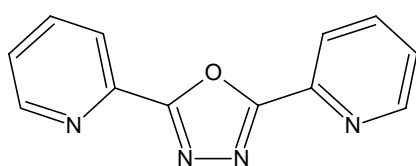
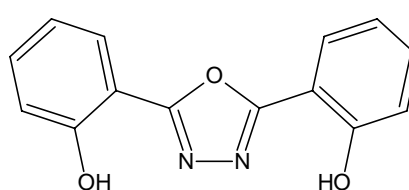
**22****23****24**

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercaptop-1,3,4-thiadiazole (**25**), le 3,4-diméthyl-5-amino-isooxazole (**26**), le 3-méthyl-5-amino-isooxazole (**27**), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (**28**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (**29**) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**30**), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20 °C et en milieu sulfurique dans un domaine de température de 20 à 60 °C [83]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**30**) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.

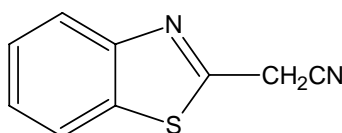
**25****26****27****28****29****30**

Les oxadiazoles présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier en milieu acide. La première étude a été effectuée sur le 2,5-bis(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole en milieu chlorhydrique molaire [84]. L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (**31**) et du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole (**32**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été ensuite étudié par Bentiss et coll. [85]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a

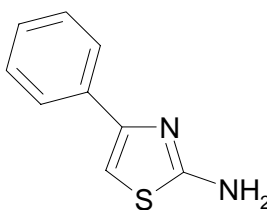
été trouvée en milieu HCl. Il a été démontré que la nature du substituant joue un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les 1,3,4-oxadiazoles dissubstitués [86]. Quraishi et coll. ont étudié l'influence des 5-mercapto-1-oxa-3,4-diazoles substitués par le phényle, le hydroxyphényle ou le 2-cinnamyle en position 2 sur le processus de corrosion de l'acier en milieu acide [87]. Ils ont montré que ces oxadiazoles présentent de bonnes efficacités inhibitrices et agissent comme des inhibiteurs cathodiques dans HCl 1N et H₂SO₄ 1N. Leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Temkin dans les deux milieux corrosifs étudiés.

**31****32**

L'effet du 2-cyanométhylbenzothiazole (**33**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [88]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.

**33**

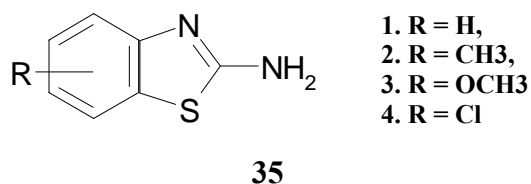
La comparaison des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique de 2-amino-4-phénylthiazole (**34**) et de ses dérivés a été réalisée en utilisant la gravimétrie et les courbes de polarisation [89,90].

**34**

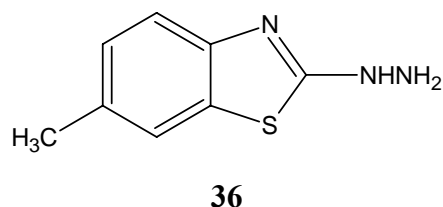
Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant :

2-cinnamylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-vanillidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-salicylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2- amino-4-phenylthiadiazole.

L'influence du 2-amino-benzothiazole (**35**) et de trois de ses dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal, par Quraishi et coll., dans un domaine de température de 35 à 60 °C [91]. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces produits inhibent la corrosion et que le 2-amino-6-chlorobenzothiazole est le meilleur inhibiteur de la série étudiée. L'ajout de KI dans la solution corrosive a permis d'augmenter les performances inhibitrices de ces thiazoles. Les courbes de polarisation ont montré que derniers agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Temkin.

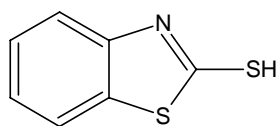
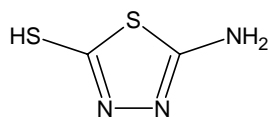


Ajmal et coll. ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole (**36**) sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M par la technique de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique [92]. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0,5M et agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.

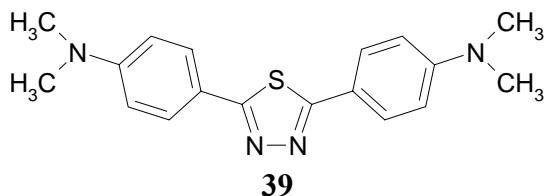
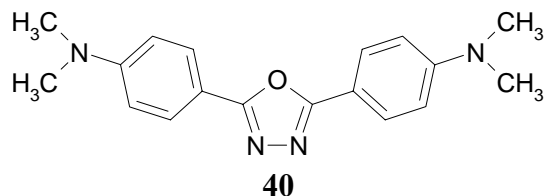


Chaudhary et coll. ont étudié l'effet du 2-mercaptobenzothiazole (**37**) et du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**38**) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10 M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, en utilisant la perte de poids, les

courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique [93]. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

**37****38**

Bentiss et coll. [94] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole (**39**). Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique. La substitution de l'atome de soufre par un oxygène [2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole (**40**)] dans le cycle pentaatomique du composé (**39**) s'est traduite par une légère diminution des performances inhibitrices dans les deux milieux corrosifs [95].

**39****40**

5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [96,97]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

5.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

5.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il 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. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

- les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités ;
- le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

5.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de

l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

5.5. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

6. Méthodes d'analyse utilisées

6.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

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

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

6.2. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Le principe de l'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_C du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide (10^{-7} torrs) ; le tube à rayons X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail.

Sachant que les électrons sont liés au noyau par une énergie de liaison E_L , le bilan énergétique suivant (équation 1) :

$$h\nu_0 = E_C + E_L + e\Phi \quad (1)$$

établit une relation entre les énergies E_C , E_L , $h\nu_0$ (énergie en eV envoyée par la source focalisée sur une longueur d'onde de travail) et $e\Phi$ correspondant à l'énergie d'extraction propres à chaque spectromètre (de l'ordre de quelques eV).

Les signaux détectés se présentent sous forme d'un spectre d'intensités des photoélectrons (nombres de coup par secondes) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. La mesure de E_C permet d'atteindre les énergies de liaisons, rapportées au niveau de Fermi des éléments et répertoriés dans les tables de Siegbahn.

D'un point de vue appliqué, l'XPS permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives (détection au 1/100^{ème} de monocouche) et semi-quantitative (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités des éléments). Des informations concernant l'environnement chimique telles l'état des liaisons, le degré d'oxydation ou encore la coordinence sont également accessibles par le biais de cette technique.

7. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Bibliographie

- [1] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [3] H.E. Waldrip, *Corrosion*, **4**, 611 (1948).
- [4] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Mat. Prot.*, **4**, 79 (1965).
- [5] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'Ingénieur*, COR 1 005.
- [6] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, 1975, p. 432.
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 1993 p. 489.
- [8] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 245.
- [9] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, 1981.
- [10] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, 1973.
- [11] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1186 (1982).
- [12] G.H. Nancollas, *Corrosion*, **39**, 3, 77 (1983).
- [13] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [14] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In : Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 28.
- [15] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, **42**, 1523 (2000).
- [16] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 255.
- [17] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **25**, 375 (1980).
- [18] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 290 (1985).
- [19] F.H. Karman, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta*, **43**, 69 (1998).
- [20] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, (1993) p. 488.
- [21] R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, 1985, p. 41.
- [22] I. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 761 (1983).
- [23] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **44**, 573 (2002).
- [24] M.J. Incorvia, S. Contarini, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2493 (1989).
- [25] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- [26] U.I. Augustinsky, *structure of organic compounds in corrosion inhibition*. Conférences « Corrosion 89 », New-Orléans, papier No 134 (1989).
- [27] N. Hackerman, E.M. McCafferty, Proc. 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, 1972, p. 542.
- [28] C. Fiaud, S. Bensarsa, I Des Aulnois, M. Tzinmann, *Brit. Corr. J.*, **22**, 109 (1987).
- [29] J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors, Macmillan, New York (1963).
- [30] G. Gardner, Corrosion Inhibitors, Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 156.
- [31] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.*, **19**, 165 (1984).
- [32] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized Koroz.*, **55**, 231 (1986).

- [33] S. L. Granese, B. M. Rosales, Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, (1987) p. 2733.
- [34] A. Penchev, D. Simov, N. Gadzhev, N. Balabanova, V. Anakieva, *Khimiya Industriya*, **59**, 164 (1987).
- [35] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramdani, S. Elkadiri, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 292 (2005).
- [36] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Misra, M.R. Padh, G.N. Mehta, *Bul. Electrochem.*, **16**, 337 (2000).
- [37] X. Xie, S. Cao,; J. Liu, X. Gong, K. Peng, H. Tang,; J. Qin, *Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao*, **23**, 107 (2003).
- [38] W. Machu, Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1971, p. 107.
- [39] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542**, 95 (1983).
- [40] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34**, 155 (1987).
- [41] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3**, 46 (1964).
- [42] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, *Zashchita Metallov*, **4**, 385 (1968).
- [43] W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, US Patent 3.996.147 (1976).
- [44] D.D.N Singh, B. Gaur, *Corrosion*, **51**, 593 (1995).
- [45] J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, **53**, 13 (2004).
- [46] M.A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrisna, *Anti-Corros. Met. & Mat.*, **43**, 5 (1996).
- [47] K.D. Allabergenov, F.K. Kurbanov, A.B. Kuchkarov, S.A. Sarankina, *Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR.*, **11**, 41 (1976).
- [48] T. Dzhurakulov, A.B. Kuchkarov, F.K. Kurbanov, K.A. Agzamov, *Tr. Tashk. Politekh. Inst.*, **90**, 51 (1972).
- [49] S.F. Kareav, S.T. Kazieva, I.A. Shikhiev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashch. Neftegazov, Prom-sti*, 2 (1978).
- [50] S.F. Kareav, Z.M. Tsalikova, N.I. Podobaev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashchita Neftegazovoi Promyshlennosti*, 10, 3 (1974).
- [51] S. Turgoose, Proc. 6th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1985, p. 1041.
- [52] A.D. Mercer, Proc. 5th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1980, p. 563.
- [53] M.R. Alexander, G. Beamson, C.J. Blomfield, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.*, **121**, 19 (2001).
- [54] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 263.
- [55] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **199**, 83 (2002).
- [56] J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, A. Albizane, S. Tahiri, *Corrosi. Sci.*, **46**, 1833 (2004).
- [57] F. Zucchi, G. Trabaneli, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1990, p. 330.
- [58] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 1962, p. 166.
- [59] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, *Bri. Corros. J.*, **5**, 270 (1970).

- [60] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, **32**, 47 (1983).
- [61] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*, **50**, 432 (1994).
- [62] Y. Abed, B. Hammoiti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkasemi, *Bull. Electrochem.*, **17**, 105 (2001).
- [63] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 703 (2000).
- [64] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 373 (2002).
- [65] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2684 (2006).
- [66] M. Bouklah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, *Prog. Org. Coat.*, **51**, 118 (2004).
- [67] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, *Corros. Sci.*, **45**, 1675 (2003)
- [68] K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouti, S. Kertit, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **96**, 838 (1999).
- [69] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16**, 245 (2000).
- [70] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac, K. Berkovic, *Corrosion*, **48**, 924 (1992).
- [71] E. E. El-Sherbini, *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 223 (1999).
- [72] A.M.S. Abdennanbi, A.I. Abdulhadi, S.T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38**, 1791 (1996).
- [73] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40**, 391 (1998).
- [74] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1073 (1999).
- [75] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
- [76] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 194 (2000).
- [77] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Br. Corros. J.*, **35**, 315 (2000).
- [78] B. Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Mat. Chem. Phys.*, **77** (2002) 489.
- [79] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 573.
- [80] M.A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 425 (2002).
- [81] M.M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41**, 60 (1994).
- [82] S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, *Anti-Corros. Met. & Mat.*, **44**, 100 (1997).
- [83] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1995, p. 257.
- [84] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corrosion*, **55** (1999) 968.
- [85] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 127 (2000).
- [86] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **43**, 951 (2001).
- [87] M.A. Quraishi, R. Sardar, *Mat. Chem. Phys.*, **78**, 425 (2002).
- [88] S.S. Abd, El-Rehim, S.A.M. Refacy, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 429 (2001).
- [89] M.A. Quraishi, M.A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1253 (1996).
- [90] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, *Trans. Ind. Inst. Met.*, **51**, 431 (1998).
- [91] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, *Brit. Corros. J.*, **32**, 72

(1997).

- [92] M. Ajmal, A.S. Mideen, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36**, 79 (1994).
- [93] R.S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, **46**, 119 (1997).
- [94] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [95] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).
- [96] A.D. Mercer, Proc. 6th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [97] A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, Proc. 4th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, p. 517.

Partie B

Conception de nouveaux composés organiques inhibiteurs de corrosion

Les études présentées dans la partie B concernent :

Chapitre I

- des travaux de la thèse de Fouad Bentiss « *Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide* », soutenue le 5 juillet 1999 à Lille,
- des travaux de la thèse de Marya Bouanis « *Synthèse organique et études physicochimiques des 4H-triazoles inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide* », soutenue le 8 septembre 2001, que j'ai co-encadrée dans le cadre d'une convention de recherche avec la Faculté des Sciences d'Eljadida – Maroc,
- des travaux dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Didier Barbry « Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire, UPRES EA 2699, Villeneuve d'Ascq » sur la synthèse organique sous irradiation micro-ondes.

Chapitre II

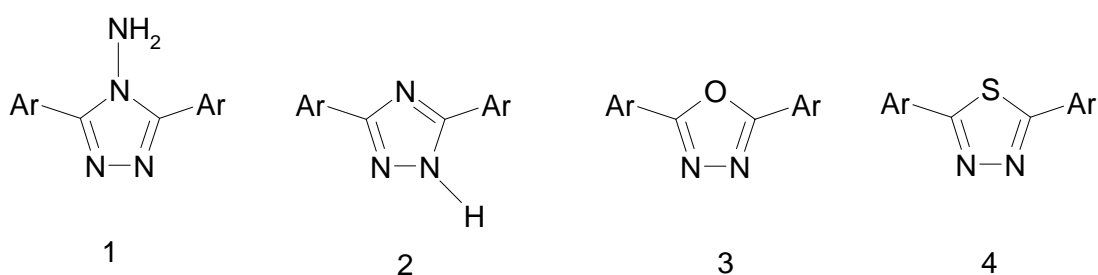
- des travaux de la thèse de Fouad Bentiss,
- des travaux de la thèse de Mounim Lebrini « *Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs corrosion de l'acier en milieu acide* », soutenue le 30 novembre 2005 à Lille, que j'ai encadrée sous la responsabilité de Michel Lagrenée,
- des travaux dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Didier Barbry sur la synthèse organique sous irradiation micro-ondes.

Chapitre III

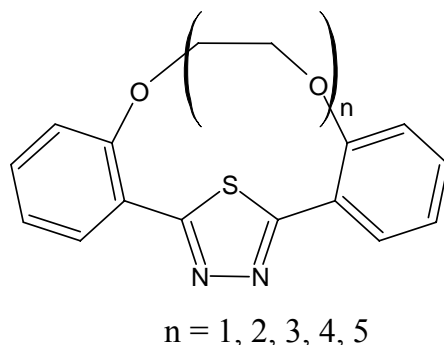
- des travaux de la thèse de Mounim Lebrini,
- des travaux dans le cadre d'une collaboration avec Hervé Vezin « Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, CNRS UMR 8009, Villeneuve d'Ascq » sur les calculs théoriques.

Cette partie de mon travail de recherche a été consacrée à la mise au point de nouveaux procédés de synthèse de molécules organiques inhibitrices de la corrosion des métaux, en particulier de l'acier, en milieu acide.

Les inhibiteurs organiques utilisés sont des hétérocycles pentaatomiques, à savoir les 4-amino-1,2,4-triazoles (1), les 1,2,4-triazoles (2), les 1,3,4-oxadiazoles (3) et les 1,3,4-thiadiazoles (4), disubstitués par des groupements aromatiques riches en électrons ; phényle diversement substitué également des hétérocycles azotés ou soufrés. Des procédures de synthèse simples, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements, ont été mises au point.



Notre recherche s'est orientée vers la synthèse de nouveaux polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole :



L'énergie nécessaire à l'obtention de ces composés dénués de toxicité, utilisant des réactions chimiques simples à partir de réactifs facilement accessibles et peu onéreux, est fournie soit par chauffage classique, soit par irradiation micro-ondes.

Chapitre I : Les triazoles

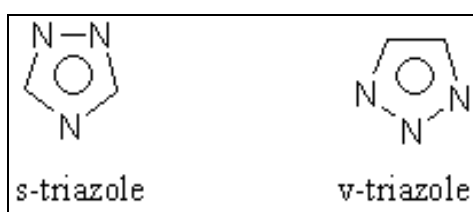
I.1. Introduction

Le mot triazole fut donné pour la première fois par Bladin en 1885 aux systèmes cycliques carbone-azote de formule $C_2N_3H_3$ [1]. Ce travail est le résultat direct d'une découverte faite par Fischer qui montra comment réagissait un nitrile sur la phénylhydrazine pour former le composé alors appelé la dicyanophénylhydrazine [2].

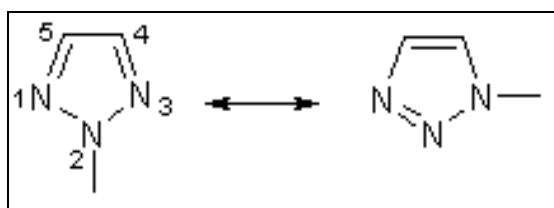
La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique. En effet, il faut souligner les multiples applications de ces composés notamment en tant qu'herbicides, fongicides, agents antimicrobiens ou encore inhibiteurs de corrosion.

Tous les triazoles sont d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. Ce sont des hétérocycles à cinq chaînons. Il en existe deux types:

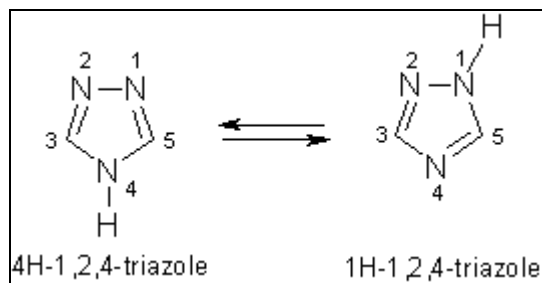
- Les 1,2,3-triazoles ou *v*-triazoles,
- Les 1,2,4-triazoles ou *s*-triazoles.



Les *v*-triazoles sont nommés 1,2,3-triazoles. La numérotation des atomes est telle que les numéros donnés aux azotes soient les plus petits possible.



Les *s*-triazoles existent sous deux formes tautomères. La dénomination adoptée dans les "Chemical Abstracts" reste néanmoins celle de 1,2,4-triazole en précisant sur quel azote se trouve l'hydrogène.



Afin de réaliser une représentation correcte de la structure des 1,2,4-triazoles, il est nécessaire de prendre en considération leur caractère amphotère, la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote, la grande stabilité du cycle due à son caractère aromatique ainsi que l'importance du moment dipolaire. Nous pouvons noter toutefois que le caractère aromatique des 1,2,3-triazoles est plus prononcé que celui des 1,2,4-triazoles [3].

Le phénomène de tautomérie peut avoir une grande influence sur la réaction chimique, selon les substituant fixés sur le cycle aromatique. La proportion de chaque tautomère (1H et 4H) va dépendre du milieu, de la nature du substituant, des conditions expérimentales, et en particulier, de la capacité du substituant à se lier par liaison hydrogène. Du fait de l'existence de formes tautomères, la chimie des triazoles est une chimie de mélange, chaque tautomère pouvant réagir sur les mêmes réactifs. Les études théoriques favorisent la structure 1H plutôt que la structure plus symétrique du 4H-triazole. La déstabilisation du 4H serait due à la proximité d'hétéroatomes de même type d'hybridation.

Les 1,2,4-triazoles sont très solubles dans les solvants polaires et peu solubles dans les solvants apolaires du fait de leur moment dipolaire élevé (1.77D pour les 1,2,3-triazoles et 3.17D pour les 1,2,4-triazoles) [3]. Mais la solubilité dans les solvants apolaires peut toutefois être augmentée par substitution sur l'atome d'azote.

I.2. Synthèse de 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des 4-amino-1,2,4-triazoles [4-25], la plupart se fait en plusieurs étapes. La méthode la plus simple peut être réalisée à partir de nitriles. Différents modes opératoires ont été élaborés à partir de ces composés [10-13,24-26]. De nombreux 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles peuvent être obtenus en faisant réagir un nitrile avec de l'hydrazine, sans [11,13,23,24] ou avec ajout de composé soufré [10,12,25,26]. Certaines réactions de synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles présentent une première étape au cours de laquelle il se forme une dihydrotétrazine [11,26]. Cette dernière se réarrange en triazole soit dans des conditions acides [11,] soit à haute température [26].

Les faibles rendements obtenus au cours de ces séries de synthèse et les procédures difficilement reproductibles nous ont conduit à envisager une approche synthétique différente.

I.2.1. Synthèse par chauffage classique

Dans cette optique, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles en une seule étape, en s'inspirant de la méthode de Geldart et Lions [11], à l'aide de réactifs facilement accessibles et qui permet d'obtenir des produits de grande pureté avec des rendements supérieurs à ceux reportés dans la littérature.

La condensation d'un mélange de dérivés de l'hydrazine (dichlorhydrate ou sulfate) et d'hydrate d'hydrazine avec un nitrile aromatique, effectuée par chauffage à 130°C dans un solvant polaire de haut point d'ébullition tel que l'éthylène ou le diéthylèneglycol pendant un temps de réaction variable (2-5 heures) en fonction du nitrile utilisé, fournit l'aminotriazole correspondant [27]. Après 20 à 30 min de réaction, le mélange réactionnel devient orange, indiquant la formation d'une dihydrotétrazine qui n'est pas isolée. En même temps, un vigoureux dégagement d'ammoniac est observé. Sous l'influence du milieu acide (HCl ou H₂SO₄), la dihydrotétrazine (non aromatique) se transpose en aminotriazole plus stable (aromatique) (schéma 1.1). La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation de la dihydrotétrazine en tétrazine de couleur caractéristique rouge. L'addition d'eau distillée au milieu réactionnel permet la précipitation de cristaux blancs d'aminotriazole. Après filtration et lavage à l'eau, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol. La caractérisation de ces composés a été réalisée à l'aide de l'analyse élémentaire et les mesures spectrales (spectroscopie de masse, R.M.N. ¹H et ¹³C).

Les points de fusion ont été déterminés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Electrothermal IA 9000. Les spectres R.M.N. ^1H et ^{13}C sont enregistrés sur un appareil Bruker F.T. AC 200 ; les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm. Les analyses élémentaires du C, H, S et N sont effectués par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., Vernaison, France. Les masses molaires des composés obtenus ont été contrôlées à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigun à MAT Vision 2000 MALDI-TOF (Laser désorption).

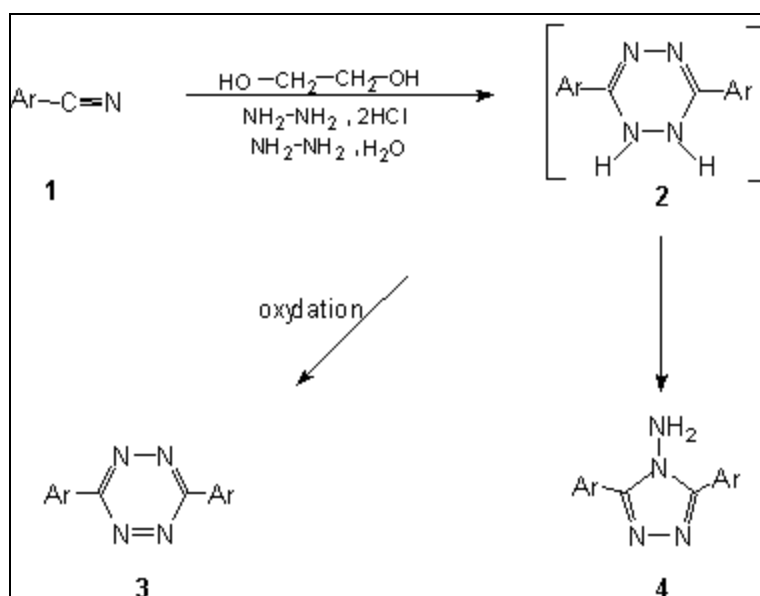


Schéma 1.1

1, 4a Ar = C₆H₅

b Ar = 2-CH₃C₆H₄

c Ar = 3-CH₃C₆H₄

d Ar = 4-CH₃C₆H₄

e Ar = 2-H₂NC₆H₄

f Ar = 3-H₂NC₆H₄

g Ar = 4-H₂NC₆H₄

h Ar = 2-HOC₆H₄

i Ar = 3-HOC₆H₄

1, 4j Ar = 4-HOC₆H₄

k Ar = 3-CH₃O, 4-OHC₆H₃

l Ar = 4-CH₃OC₆H₄

m Ar = 4-ClC₆H₄

n Ar = 2-pyridyl

o Ar = 3-pyridyl

p Ar = 4-pyridyl

q Ar = 2-pyrazinyl

r Ar = 2-thienyl

Les 1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazines sont facilement oxydées en tétrazines de couleur rouge ce qui permet de les différencier facilement de leurs isomères, les 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles qui ne sont pas facilement oxydés.

Toutefois, une autre méthode de différenciation est l'examen de leurs spectres R.M.N. En effet, les protons portés par les atomes d'azote des dihydrotétrazines sont plus déblindés $\delta(8.9 - 9.5)$ que ceux des aminotriazoles $\delta(6.0 - 6.75)$ (Tableau 3). Les protons des composés **4n** et **4q** résonnent à champ plus bas 7.82 et 7.02 ppm, ceci est probablement dû aux liaisons hydrogène entre le groupement amino et les atomes d'azote du substituant pyridyle ou pyrazinyle (schéma 1.2).

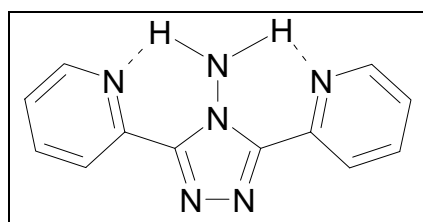


Schéma 1.2

Les spectres R.M.N. du ^{13}C des dihydrotétrazines et des aminotriazoles sont semblables. Les atomes de carbone des substituants résonnent approximativement aux mêmes champs dans les deux cas, il y a cependant une petite différence pour l'atome de carbone de l'hétérocycle qui résonne à champ plus bas (~ 10 ppm) dans le cas de la dihydrotétrazine. Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 1.3.

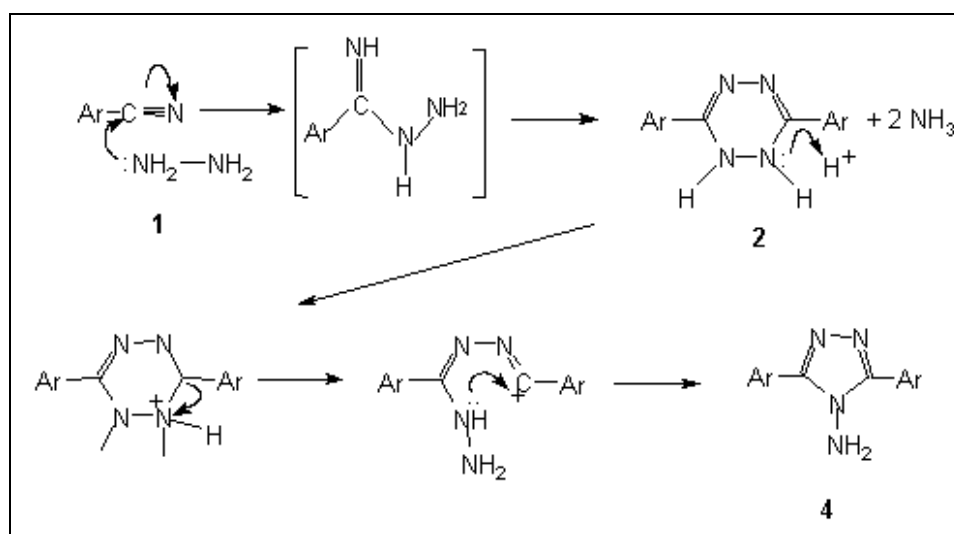


Schéma 1.3

I.2.2 Synthèse sous irradiation micro-ondes

Le chauffage traditionnel présente l'inconvénient d'être lent et de n'atteindre que progressivement l'ensemble des produits à chauffer. Des surchauffes peuvent se produire sur les parois du récipient conduisant à une dégradation des réactifs et/ou des produits formés. Avec l'utilisation d'un réacteur micro-ondes, seuls les composés sont chauffés, et ceci dans tout le volume, de façon homogène, sans surchauffe superficielle et la puissance de chauffe est aisément réglable. Il a été montré récemment que l'utilisation des micro-ondes pouvant améliorer considérablement les cinétiques de certaines réactions chimiques. Les temps de réaction beaucoup plus courts et dans certains cas des rendements plus importants ont été observés et reportés [28]. Cette technique a donc été appliquée avec succès à de nombreuses réactions avec ou sans solvant [28].

I.2.2.1. Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les générateurs micro-ondes font partie du quotidien de millions de foyers. La rapidité de cuisson et de la décongélation des aliments ont largement séduit le grand public et concurrencent les méthodes traditionnelles de chauffage. Par la suite, cette technologie a trouvé d'autres applications dans les milieux industriels et scientifiques. La découverte de l'échauffement par le rayonnement micro-ondes date des années 1950. Les premières utilisations en synthèse organique débutent en 1986 [29,30]. Depuis, nous avons recensé plus de 1000 articles comprenant plusieurs revues traitant ce domaine [28]. Cette technique par le chauffage interne qu'elle génère, permet une réduction importante des temps de réaction, une amélioration des rendements, une grande sélectivité et une mise en œuvre simplifiée des réactions organiques.

I.2.2.2. Appareillage

Le réacteur micro-ondes est constitué d'un magnétron, un guide d'onde et une cavité [31]. Les fours micro-ondes actuels sont classés en deux catégories:

❖ Les réacteurs multimodes

C'est le cas des fours domestiques. La répartition du champ électrique sous forme d'énergie provient de la réflexion des ondes électromagnétiques sur les parois métalliques de la cavité. Les ondes interfèrent alors avec les produits présents dans la cavité. Une hétérogénéité de champ électrique apparaît et le chauffage du produit n'est pas homogène.

❖ Les réacteurs monomodes

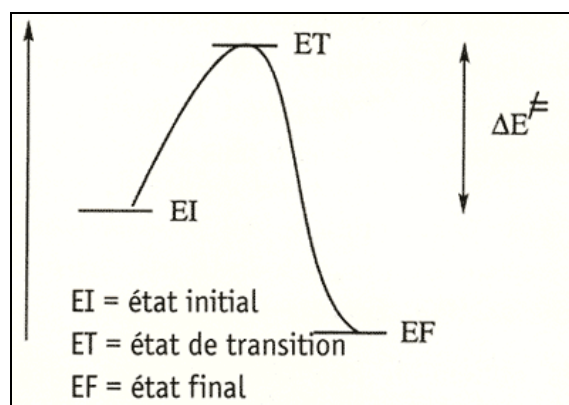
Les ondes sont focalisées à l'aide du guide d'onde. La distribution du champ électrique est homogène dans les produits à chauffer comme dans le guide d'onde. Ce type de réacteur permet l'utilisation de moindres puissances (inférieures à 100 – 150 watts) avec un haut rendement énergétique. La stabilité thermique des produits est ainsi préservée, les rendements sont donc plus élevés. La température peut être mesurée soit par détection infrarouge soit à l'aide d'une fibre optique.

I.2.2.3. Principe [31-34]

La région micro-ondes dans le spectre électromagnétique se situe entre 1 cm et 1 m. La fréquence ν admise par la législation internationale pour les utilisations courantes est de 2,45 GHz (longueur d'onde λ de 12,2 cm) pour éviter les interférences avec les radars et les télécommunications. L'énergie quantique mise en jeu peut être quantifiée par la loi de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \leq 1,25 \text{ J/mol} \quad (1.1)$$

Les molécules des réactifs passent par un état intermédiaire dans lequel les liaisons liant les atomes de ces réactifs soient "fragilisées" pour être en mesure de se rompre et ainsi être à même d'établir d'autres liaisons. Cet état intermédiaire a une énergie supérieure à l'énergie des réactifs de départ. Pour que la réaction ait lieu, il faut donc fournir l'énergie nécessaire pour que le système passe cette barrière énergétique, énergie appelée énergie d'activation et notée ΔE^\ddagger (schéma ci-dessous).



Une réaction est d'autant plus facile à réaliser que cette énergie est faible. On peut montrer que cette énergie varie avec la température, de la même façon qu'une grandeur appelée entropie qui représente le désordre du système. Or, le chauffage nécessaire pour accélérer la réaction augmente ce désordre si l'on utilise le chauffage traditionnel, puisqu'il augmente l'agitation désordonnée des molécules. En revanche, le chauffage par micro-onde provoque une rotation ordonnée des molécules, ce qui correspond à une diminution d'entropie et donc une diminution de l'énergie d'activation. La réaction est donc facilitée par ce mode de chauffage.

Le chauffage par micro-ondes ne génère pas l'énergie nécessaire dans les réactions chimiques qui est de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les plus courantes. L'effet thermique associé aux micro-ondes est essentiellement dû à la polarisation diélectrique. Le rayonnement micro-ondes n'interagit qu'avec des molécules polaires. Une molécule polaire adopte des orientations aléatoires lorsqu'elle n'est soumise à aucune contrainte autre que l'agitation thermique (figure 1.1a).

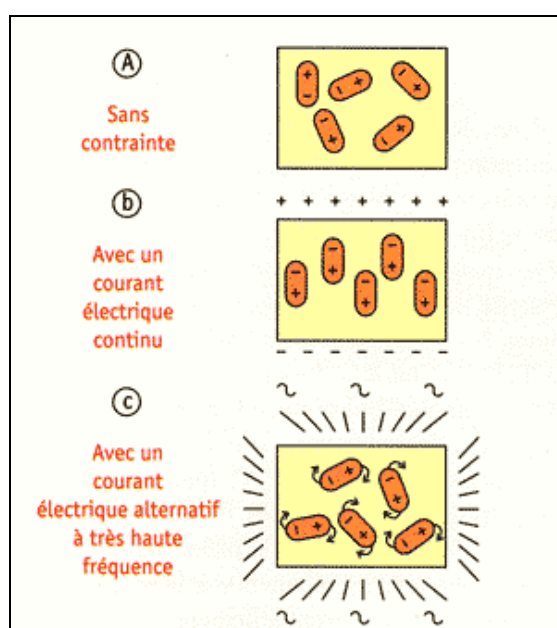


Figure 1.1. Influence du champ électrique sur un produit diélectrique.

En revanche, elle tend à aligner son dipôle avec le champ électrique appliqué. Il s'agit du phénomène de la polarisation dipolaire (figure 1.1b). Lorsque le champ appliqué provient d'un courant alternatif à haute fréquence, la fréquence de rotation moléculaire sera voisine de

celle du rayonnement micro-onde (figure 1.1c). L'orientation des dipôles change $2,45 \times 10^9$ fois par seconde. Il en résulte des frottements intermoléculaires suivis d'adsorption d'énergie électromagnétique et un échauffement interne intense (jusqu'à 10°C/s). La répartition finale de température est plus régulière qu'en chauffage classique.

I.2.2.4. Synthèse organique assistée par micro-ondes

Deux types de réactions peuvent être conduites sous irradiation micro-ondes [31,32] :

❖ Les réactions en présence de solvant

L'échauffement du milieu réactionnel résulte du couplage des micro-ondes soit avec le solvant organique soit avec les réactifs (dissous dans un solvant non polaire). Dans le premier cas, les solvants doivent présenter un moment dipolaire élevé pour s'échauffer sous irradiation micro-ondes. Sous irradiation micro-ondes, de nombreux solvants atteignent des températures supérieures à leur point d'ébullition. Il s'agit du phénomène de sur-ébullition. Ce phénomène de sur-ébullition serait responsable de l'élévation des rendements de certaines réactions organiques [35].

❖ Les réactions sans solvant

L'utilisation conjointe des réactions sans solvant et du chauffage micro-onde conduit à des synthèses propres, à hauts rendements, économiques et beaucoup plus sûres. Les réactifs peuvent être imprégnés sur support solide. Deux voies sont alors possibles :

- l'irradiation directe de réactifs polaires sur des supports inertes (alumine, Silice, graphique...),
- l'irradiation de réactifs non polaires sur des supports actifs sous micro-ondes.

L'intérêt d'opérer sans solvant organique se traduit par un chauffage instantané au cœur de la matière, des rendements élevés et une récupération aisée des produits finaux.

Les micro-ondes présentent alors plusieurs avantages :

- rapidité,
- facilité d'utilisation : régulation de la puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés,
- transfert rapide de l'énergie dans toute la matière.

Cette technique fait maintenant partie intégrante des méthodes de chauffage envisagées par les chimistes lors de la mise en œuvre de synthèses organiques. Cette technique a été appliquée avec succès à un certain nombre de synthèse de composés hétérocycliques procédant avec ou sans solvant [28].

I.2.2.5. Procédure expérimentale

Les synthèses sous irradiation micro-ondes ont été conduites dans l'éthylène glycol en utilisant le four micro-ondes monomode Synthrowave 402 (figure 1.2a). L'efficacité maximale est obtenue avec des ondes provenant d'une seule direction et délivrées via un guide d'onde, de forme appropriée permettant de sélectionner et de guider vers les réactifs l'onde souhaitée (figure 1.2b).

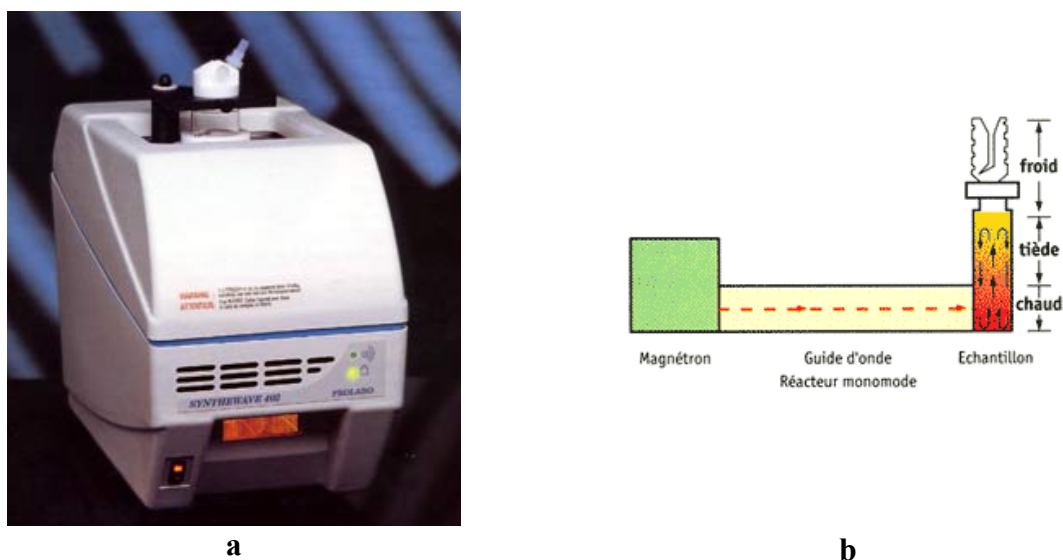


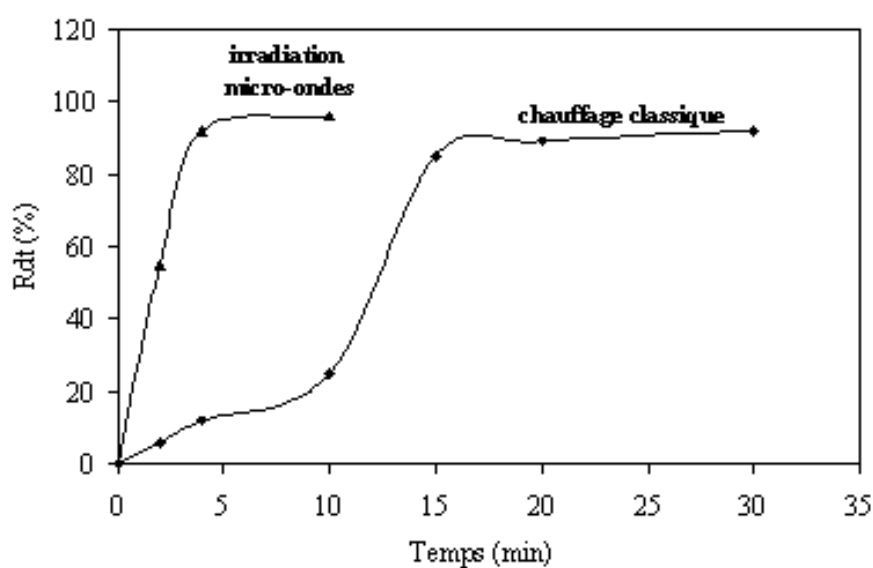
Figure 1.2. a) Représentation du four micro-ondes monomode Synthrowave 402, b) dispersion de l'énergie micro-ondes à travers un réacteur monomode (ondes focalisées).

La synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4- triazoles avec de bons rendements, en utilisant le chauffage conventionnel, nécessite des temps de chauffage, dans l'éthylène ou le diéthylène glycol à 130°C, compris entre 1 à 5 heures en fonction du nitrile du départ [27]. En revanche, l'utilisation des irradiations micro-ondes (60 watts) permet de réduire la durée de synthèse des aminotriazoles d'une façon très significative en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables à ceux obtenus par chauffage classique voire supérieurs dans certains cas mais beaucoup plus rapidement (tableau 1.1) [36].

Tableau 1.1. Données correspondantes à la synthèse de 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles sous irradiation micro-ondes et par chauffage classique

Composé	Ar	Irradiation micro-ondes		Chauffage classique		F (°C)
		t (min)	Rdt (%)	t (min)	Rdt (%)	
4a	C ₆ H ₅	4	92	60	97	263
4d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	6	66	60	67	294
4g	4-H ₂ NC ₆ H ₄	4	70	45	67	226
4j	4-HOC ₆ H ₄	10	96	45	87	295
4k	3-CH ₃ O, 4-OHC ₆ H ₃	6	79	60	86	228
4l	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	6	73	45	83	277
4m	4-ClC ₆ H ₄	5	63	45	61	290
4n	2-pyridyl	5	95	45	85	186
4p	4-pyridyl	6	58	45	75	340

A titre comparatif, la figure 1.3 présente l'évolution du rendement de la synthèse du 3,5-diphényl-4-amino-1,2,4-triazole en fonction du temps à 130° avec le chauffage classique et sous irradiation micro-ondes. Ainsi, l'aminotriazole a été obtenu seulement après 4 min d'irradiation avec un rendement de 92 %. Cependant, l'obtention du même triazole avec un rendement comparable a nécessité 60 min de chauffage classique. L'irradiation micro-ondes, par le chauffage interne qu'elle génère, permet de réduire les temps de réaction tout en donnant d'excellents rendements. Nous pouvons conclure à l'existence d'un effet micro-ondes.

**Figure 1.3.** Rendement en fonction du temps pour le 3,5-diphényl-4-amino-triazole (**4a**) à 130°C.

Koshima et coll. ont publié, en 2002, la synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles, à partir des aldéhydes sous irradiation micro-ondes (four domestique) en s'inspirant de notre méthode [37]. Le principe de cette méthode consiste à combiner deux réactions successives sans séparation intermédiaire (schéma 1.4). La première est la transformation de l'aldéhyde en nitrile, la seconde présente la transformation du nitrile ainsi formé en 4-aminotriazole. Les rendements obtenus sont relativement faibles. A titre d'exemple, nous avons obtenu l'aminotriazole **4a** avec un rendement de 92% tandis que Li et coll. ont obtenu le même produit avec seulement un rendement de 45%. Cela peut être expliqué par la faible pureté du nitrile formé *in situ* et par la dispersion de puissance hétérogène des micro-ondes utilisées (four domestique).

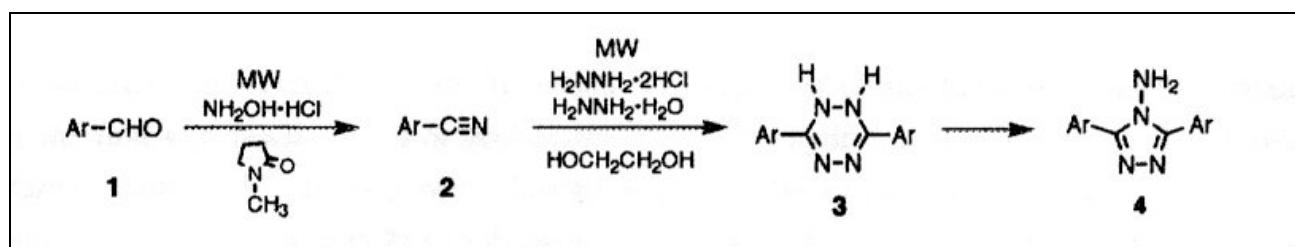


Schéma 1.4

I.3. Synthèse de 3,5-diaryl-1,2,4-triazoles

La synthèse des 1,2,4-triazoles a été largement étudiée [4,11,13,19,23,38-44]. Les 1,2,4-triazoles disubstitués symétriquement en position 3 et 5 par des groupements aromatiques riche en électrons, peuvent être obtenus par réduction des 4-amino-1,2,4-triazoles disubstitués correspondants.

De nombreuses méthodes de réduction de la fonction amine ont été proposées [11,44], permettant l'obtention du triazole désaminé. Parmi ces méthodes, nous citons celle décrite par Geldart et coll. [11]. Le traitement de 3,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole avec une solution d'acide nitrique a permis de convertir ce composé en 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. Malheureusement, en utilisant ce procédé, les triazoles désaminés sont obtenus avec de faibles rendements. Le faible taux de pureté des produits obtenus peut être expliquée par la formation de produits secondaires avec des quantités plus au moins importantes.

Afin d'améliorer le procédé de désamination de 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles pour l'obtention de 3,5-diaryl-1,2,4-triazoles, une nouvelle voie de synthèse en une seule étape a été mise au point. Elle est effectuée comme indiqué dans le schéma 1.5. Elle est réalisée en utilisant les 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles préparés précédemment. L'aminotriazole est solubilisé dans l'acide hypophosphoreux, puis on ajoute du nitrite de sodium solubilisé dans l'eau ; un vigoureux dégagement d'azote est observé. La réaction est effectuée à température ambiante pendant 1 heure. L'ajout d'une solution aqueuse d'acide hypophosphoreux permet d'obtenir un précipité. Ce dernier est lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol [45].

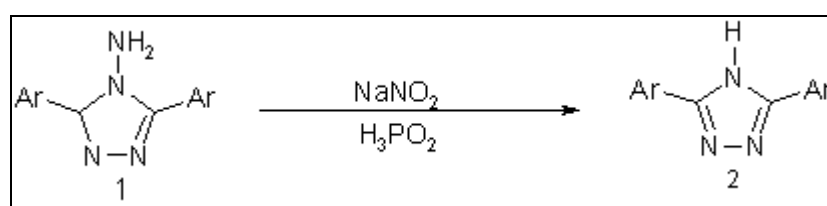


Schéma 1.5

1, 2a Ar = C₆H₅

b Ar = 2-CH₃C₆H₄

c Ar = 3-CH₃C₆H₄

d Ar = 4-CH₃C₆H₄

e Ar = 2-OHC₆H₄

f Ar = 4-OHC₆H₄

g Ar = 3-CH₃OC₆H₄

1, 2h Ar = 4-CH₃OC₆H₄

i Ar = 4-CH₃SC₆H₄

j Ar = 2-ClC₆H₄

k Ar = 4-ClC₆H₄

l Ar = 2-pyridyl

m Ar = 4-pyridyl

Les analyses élémentaires, les spectres de masses et les spectres R.M.N. du ¹H et ¹³C sont en bon accord avec la structure proposée, les points de fusion des 1,2,4-triazoles connus sont en bon accord avec ceux reportés précédemment [45]. Les protons aromatiques donnent des signaux compris entre 6,95 et 8,84 ppm et le déplacement chimique des autres groupements sont en bon accord avec la structure proposée. Par contre, le proton du groupement N-H triazole apparaît sous forme d'un massif échangeable avec D₂O. Les signaux obtenus en R.M.N. ¹³C sont également en bon accord avec la structure proposée. Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 1.6.

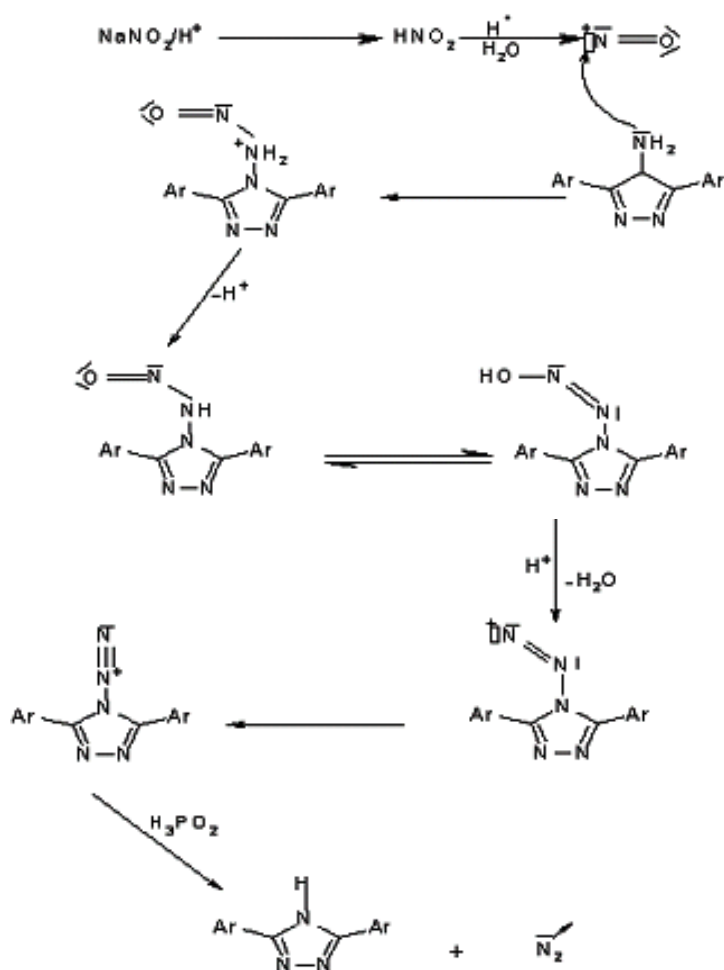


Schéma 1.6

L'entité 1,2,4-triazole, symétriquement disubstitué en position 3 et 5, possède trois atomes d'azote pouvant donner deux formes tautomères, comme il est présenté dans le schéma 1.7.

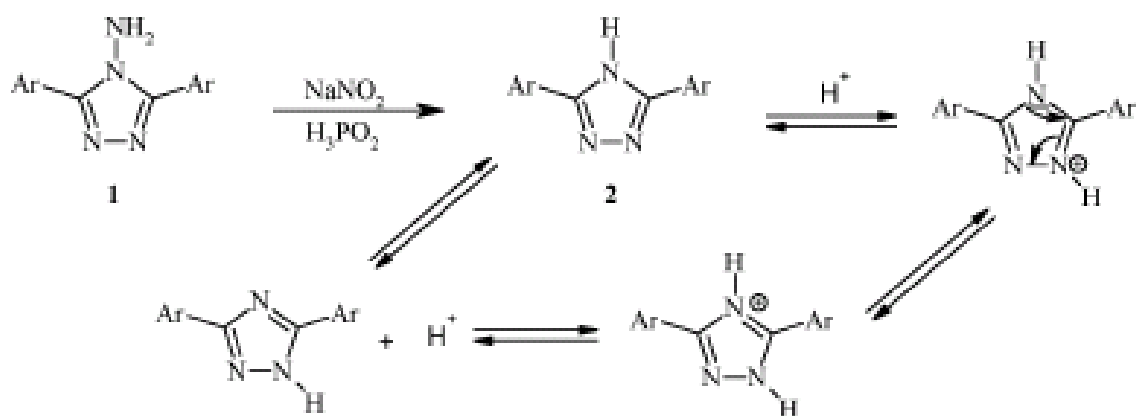


Schéma 1.7

Les substituants en positions 3 et 5 influencent les déplacements chimiques des groupements *N*-méthyles, de ce fait il est possible d'assigner les signaux du groupement méthyle des dérivés *N*-méthyles obtenus après méthylation des 1,2,4-triazoles. La réaction de méthylation a été effectuée sur le composé **2a**. Un mélange d'iodure de méthyle et d'éthanol est ajouté à une solution de **2a** dans la soude diluée. Après 24 heures, le produit est extrait au chloroforme et l'évaporation du solvant donne un solide qui est recristallisé de l'éthanol. Le spectre RMN ^1H de ce produit présente un seul singulet à 4 ppm montrant qu'il n'y a pas de dérivé méthylé en position 4, en accord avec les résultats de Kubota et coll. [46].

Ces deux formes tautomères possibles ont été étudiées à l'aide de calculs théoriques utilisant la méthode PM3. Les résultats montrent que ces deux formes ont la même énergie de formation qui est de $100,28 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour la position 1H et $99,38 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour la position 4H. Ces résultats nous amènent à conclure que les deux formes tautomères existent dans le rapport 50/50.

Les calculs ont été également effectués sur la forme anionique de manière à expliquer la formation du triazole méthylé puisque la méthylation intervient par substitution nucléophile. Nous avons donc analysé la répartition des charges sur l'anion de **2a** (figure 1.3) et la distribution de la densité HOMO (*highest occupied molecular orbital*) sur la molécule **2a** (figure 1.4), pour les deux formes tautomères (1H et 4H).

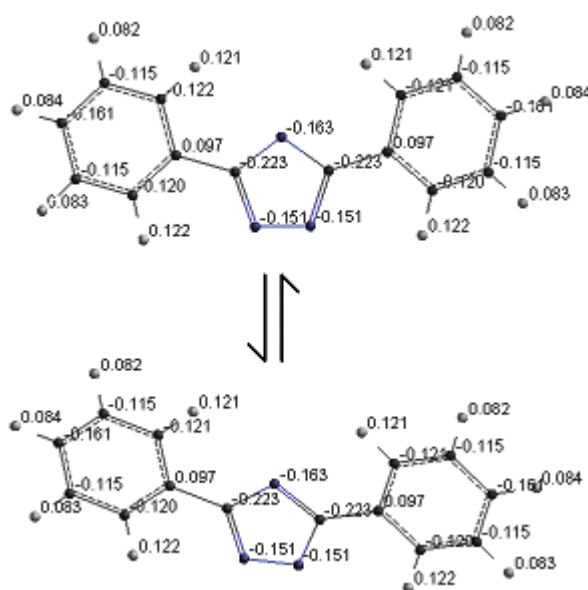


Figure 1.3. Distribution de charges selon Mulliken sur l'anion dérivé de **2a**.

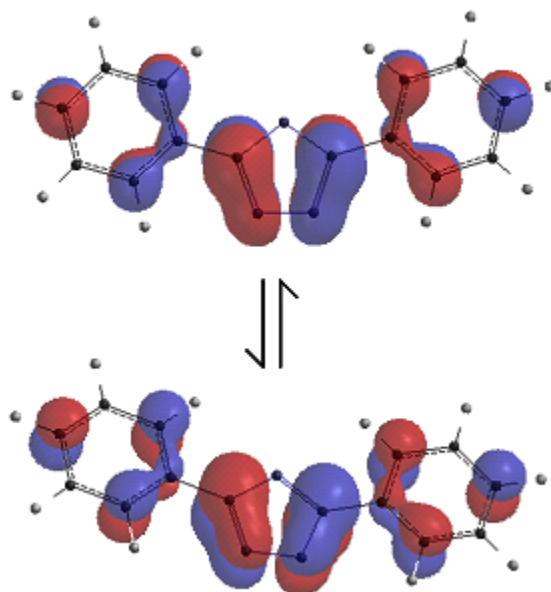


Figure 1.4. *Distribution de la densité HOMO sur la molécule 2a.*

Nous observons que, pour les deux intermédiaires, la répartition des charges selon Mulliken est identique pour les deux structures avec la charge la plus négative en position 4H. Ce résultat suggère que la méthylation en position 4 devrait être favorisée (figure 1.3). Cependant la figure 1.4 montre que la densité HOMO est seulement distribuée sur les azotes N1 et N2, et complètement absente sur l'azote N4. La substitution nucléophile lors de la réaction de méthylation est donc entièrement gouvernée par la distribution de la densité HOMO, en dépit d'une valeur élevée de la charge négative en position 4, donnant uniquement le 1-méthyl-3,5-diphényl-1,2,4-triazole.

Bibliographie

- [1] J.A. Bladin, *Ber.*, **18**, 1544 (1885).
- [2] E. Fischer, *Ann.*, **190**, (1878) 139.
- [3] K.A. Jensen, A. Friediger: Kgl. Danske Videnskab. Selskab, *Mat. Fys. Medd.*, **20**, 1 (1943)
- [4] K.T. Potts, *Chemical Reviews*, 61 (1961) 87.
- [5] J.E. Francis, L.A. Gorczyca, G.C. Mazzenga et H. Heckler, *Tetrahedron Letters*, **28**, 5133 (1987).
- [6] E.G. Gurpley, *Chem. Products*, **16**, (1953) 384.
- [7] D.R. Liljegren et K.T. Potts, *J. Chem. Soc.*, 518 (1961).
- [8] M.R. Atkinson et J.B. Polya, *J. Chem. Soc.*, 3319 (1954).
- [9] J.K. O'Halloran, F.L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 2219 (1972).
- [10] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **3**, 307 (1982).
- [11] J.F. Gueldart, F.Lions, *J. Org. Chem.*, **30**, 318 (1965).
- [12] K.T. Potts, *J. Chem. Soc.*, 3451 (1954).
- [13] M. Neelima, A.P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **22(B)**, 79 (1983).
- [14] O. Silberrad, *J. Chem. Soc.*, **77**, 1185 (1900).
- [15] T. Suzuki, K. Mitsunashi, *Seik. Daig. Kog. Hok.*, **22**, 1579 (1976).
- [16] E.J. Braune, J.B. Polya, *J. Chem. Soc.*, 824 (1968).
- [17] N.K. Dennis, A. Myong-Gi, *Tetrahedron Letters*, **47**, 4629 (1978).
- [18] M.R. Atkinson, A.A. Komzak, E.A. Parkes, J.B. Polya, *J. Chem. Soc.*, 4508 (1954).
- [19] P. Scheiner, J.F. Dinda, Jr, *Tetrahedron*, **26**, 2619 (1970).
- [20] J.L. Fohey, P.A. Foster, D.G. Neilson, K. M. Watson, J.L. Brokenshire, D.A.V. Peters, *J. Chem. Soc. (C)*, 719 (1970).
- [21] R.H. Wiley, C.H. Jarboe Jr, F.N. Hayes, *J. Org. Chem.*, **22**, 835 (1957).
- [22] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, Jr, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1693 (1983).
- [23] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Y. Nakane, German Patent N° 2248257 (1974).
- [24] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [25] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [26] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1972) 2395.
- [27] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Heterocyclic Chem.*, **36**, 149 (1999).
- [28] Y. Xu, Q.-X. Guo. *Heterocycles*, **63**, 903 (2004).
- [29] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 270 (1986).
- [30] R.J. Guiguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).
- [31] A. Loupy, *Spectra Analyses N°175-Nov.-Déc.* (1993).
- [32] S. Caddick, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 10403 (1995).
- [33] J. Thuery, «Les micro-ondes et leurs effets sur la matière», Edit. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, (1989).
- [34] P. Zenatti, *Technologie et Stratégie*, **4**, 55 (1992).

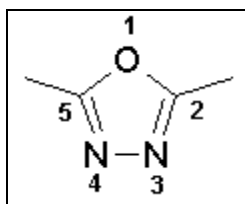
- [35] E.D. Neas, M.J. Collins, «Introduction to Microwave Sample Preparation», ACS Professional Reference Book, Washington, D.C., (1988).
- [36] F. Bentiss, M. Lagrenée, D. Barbry, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1539 (2000).
- [37] H. Koshima, M. Hamada, M. Tani, S. Iwasaki, F. Sato, *Heterocycles*, **57**, 2145 (2002).
- [38] R. Stollé, K. Thoma, *J. Prakt. Chem.*, **73**, 288 (1906).
- [39] A. Einhorn, E. Bischkopff, B. Szelinski, *Ann. Chem.*, **343**, 229 (1905).
- [40] Y. Lin, J. J. Hlavka, P. Bitha et S. A. Lang, Jr, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1693 (1983).
- [41] K. M. Waston, S. Mahmood et V. Ridd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I.*, 2395 (1972).
- [42] P. Scheiner, *J. Org. Chem.*, **34**, 199 (1969).
- [43] A. Rykowski, *J. Org. Chem.*, **52**, 71 (1987).
- [44] C. Yamazaki, H. Arima, S. Udagawa, *J. Heterocyclic Chem.*, **33**, 41 (1996).
- [45] F. Bentiss, M. Lagrenée, H. Vezin, B. Mernari, M. Bouanis, *J. Heterocyclic Chem.*, **39**, 93 (2002).
- [46] S. Kubota, M. Uda, T. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, **12**, 855 (1975).

Chapitre II : Les oxadiazoles et les thiadiazoles

Les 4-amino-1,2,4-triazoles sont d'excellents inhibiteurs de corrosion [1-5], néanmoins, la présence d'une fonction amine dans la molécule limite leur utilisation dans des milieux où cette fonction ne doit pas réagir. Par exemple, ces composés ne peuvent pas être utilisés comme pigments inhibiteurs de corrosion dans certaines peintures parce qu'ils réagissent sur la résine. Afin d'éviter ces désagréments et de pouvoir généraliser l'utilisation des inhibiteurs dans tous les milieux, nous avons été amenés à synthétiser des molécules voisines d'un point de vue structural et stables thermiquement. Ces molécules sont les 1,3,4-oxadiazoles et les 1,3,4-thiadiazoles, substitués symétriquement en position 2 et 5 par des groupements aromatiques riches en électrons.

II.1. Les 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles

Le 1,3,4-oxadiazole ne possède pas de nom trivial systématiquement utilisé, contrairement à de nombreux cycles parents. Divers composés disubstitués sont connus, et ils ne présentent pas de problème d'isomérisation puisque les positions 2 et 5 sont équivalentes.



En général les 1,3,4-oxadiazoles sont très stables vis à vis de la température. Cette molécule est incontestablement aromatique puisque son énergie de résonance a été estimée à 40 kcal mol⁻¹ [6].

Le développement de l'étude des synthèses des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles a été conduit du fait de leurs nombreuses applications dans les domaines suivants:

- les 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sont utilisés en biologie, pharmacie pour leurs propriétés analgésiques, anti-inflammatoires, de relaxation musculaire ou d'antidépresseur.
- ils sont utilisés pour leurs propriétés de fluorescence et de scintillement (photographie, protection UV...).

Les synthèses des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sont diverses et variées [6-22] et n'existe pas de méthode unique permettant d'y accéder aisément.

II.1.1. Synthèse par chauffage classique

La synthèse des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles peut être effectuée par plusieurs méthodes. L'une d'entre elle fait intervenir la réaction entre un acide carboxylique et un dérivé de l'hydrazine dans l'acide polyphosphorique [20]. Cependant, cette réaction s'effectue avec de grandes quantités d'acide polyphosphorique et la viscosité importante de ce réactif rend difficile la séparation du produit final. Nous avons donc modifié cette synthèse en générant in situ l'acide polyphosphorique (schéma 2.1) [23]. Le mécanisme proposé pour cette réaction est donné dans le schéma 2.2.

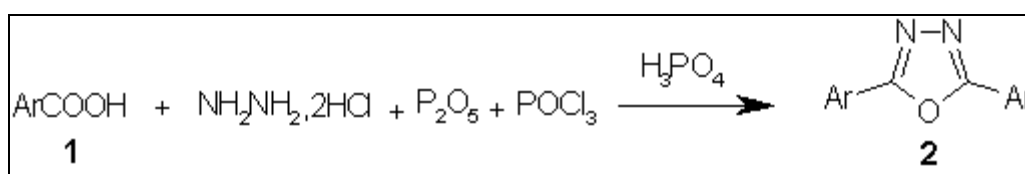


Schéma 2.1

Le mélange acide carboxylique et hydrazine dichlorhydrate (rapport molaire 2 : 1) est solubilisé dans l'acide orthophosphorique. A cette solution, on ajoute de l'anhydride phosphorique et, dans la plupart des cas, de l'oxychlorure de phosphore. L'intermédiaire diaroylhydrazine, probablement formé au cours de la réaction, n'est pas isolé; il est cyclisé en 1,3,4-oxadiazole (schéma 2.2).

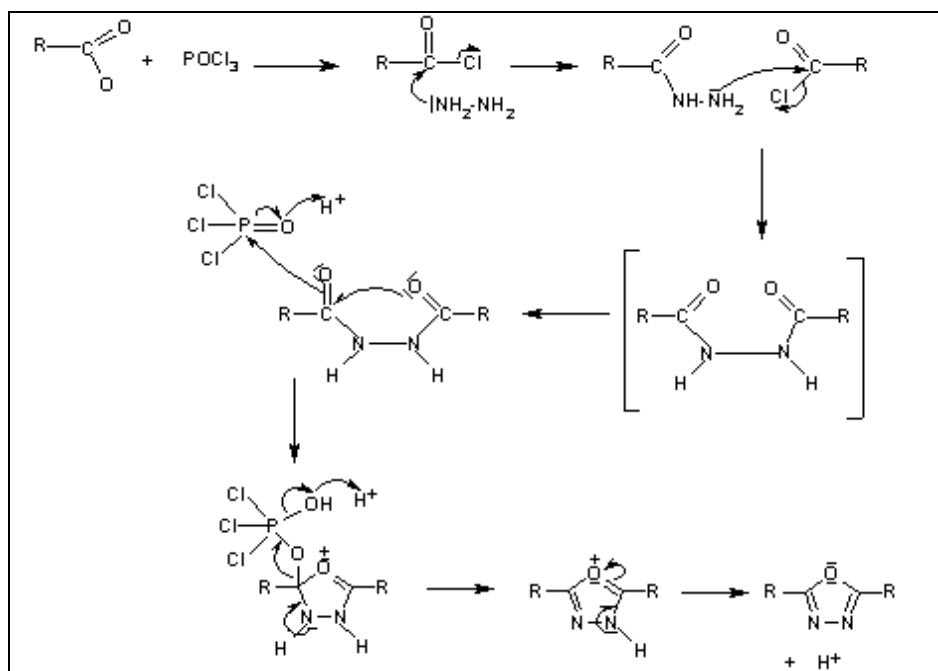


Schéma 2.2

1, 2a Ar = C₆H₅

b Ar = 2-CH₃C₆H₄

c Ar = 3-CH₃C₆H₄

d Ar = 4-CH₃C₆H₄

e Ar = 2-pyridyl

f Ar = 3-pyridyl

g Ar = 4-pyridyl

h Ar = 2-H₂NC₆H₄

i Ar = 2-ClC₆H₄

1, 2j Ar = 4-ClC₆H₄

k Ar = 4-NO₂C₆H₄

l Ar = 2-CH₃OC₆H₄

m Ar = 3-CH₃OC₆H₄

n Ar = 4-CH₃OC₆H₄

o Ar = 2-thienyl

p Ar = 2-HOC₆H₄

q Ar = 3-HOC₆H₄

r Ar = 4-HOC₆H₄

Les oxadiazoles **2a-o** sont obtenus avec d'excellents rendements. L'addition d'oxychlorure de phosphore n'est pas recommandée lors de la transformation des acides hydroxybenzoïques. En effet, de meilleurs résultats sont obtenus sans utiliser ce réactif.

La synthèse des oxadiazoles est effectuée comme indiqué dans le schéma 4. Nous supposons que l'acide carboxylique réagit avec l'oxychlorure de phosphore pour donner le chlorure d'acide qui est attaqué par les deux atomes d'azote nucléophile du dérivé de

l'hydrazine (schéma 2.2). La diarylhydrazine, qui se forme de façon intermédiaire, est transformée en 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole. Dans tous les cas, les oxadiazoles ont été isolés avec de meilleurs rendements que ceux reportés dans la littérature, lorsque l'acide polyphosphorique est utilisé comme agent déshydratant [23].

Les analyses élémentaires et les spectres de masses sont en bon accord avec la structure proposée. Les points de fusion des oxadiazoles connus sont en bon accord avec ceux reportés précédemment [23]. Les spectres de R.M.N. du ^1H et du ^{13}C sont également en très bon accord avec la structure proposée. Le nombre des signaux observé en R.M.N. du ^1H montre l'existence d'un plan de symétrie passant par l'atome d'oxygène et le milieu de la liaison N-N et perpendiculaire au plan de l'hétérocycle. Les protons aromatiques donnent des signaux entre 6.9 et 8.9 ppm et le déplacement chimique des autres groupements sont en bon accord avec la structure proposée. Les signaux obtenus en R.M.N. ^{13}C sont également en bon accord avec la structure proposée, l'atome de carbone du cycle oxadiazole résonne entre 162 et 171 ppm.

II.1.2. Synthèse sous irradiation micro-ondes

Oussaid et coll. ont décrit pour la première fois la synthèse des 1,2,4 et 1,3,4-oxadiazoles en utilisant la technologie micro-ondes [24]. Les 1,3,4-oxadiazoles ont été préparés par cyclisation des bis-acylhydrazines en présence du chlorure de thionyle, sous 5 à 7 min d'irradiation micro-ondes. Ce procédé a été modifié par Brain et coll. et a été utilisé pour la synthèse des 1,3,4-oxadiazoles symétriques et dissymétriques [25]. Leur méthode repose sur la cyclo-déshydratation des 1,2-diacylhydrazines, en présence du réactif de Burgess sur support polymère, et donne d'excellents rendements pour des temps de réaction très courts (2 à 4 min).

Dans le but de réduire le temps de réaction, nous avons transposé la synthèse des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sous irradiation micro-ondes en reprenant la même méthode que celle utilisée en chauffage classique [23]. Les synthèses sous irradiation micro-ondes ont été conduites en utilisant le four micro-ondes monomode Synthewave 402 (figure 1.2a) [26]. L'irradiation micro-ondes a permis de réduire considérablement les temps de réaction (tableau 2.1). En effet, il faut 1,5 heures par voie classique pour obtenir 92 % de composé **2a**. Or, un rendement légèrement supérieur (94 %) est atteint seulement en 5 min sous irradiation micro-ondes. Les structures des oxadiazoles synthétisés ont été confirmées par RMN et spectroscopie de masse.

Les résultats obtenus à l'aide de la méthode proposée sont généralement excellents (tableau 2.1). Les 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sont facilement obtenues sous irradiation micro-ondes en un temps très court et avec des rendements élevés.

Tableau 2.1. Données correspondantes à la synthèse de 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sous irradiation micro-ondes et par chauffage classique

Composé	Ar	Irradiation micro-ondes		Chauffage classique		F (°C)	
		t (min)	Rdt (%)	t (h)	Rdt (%)	mesuré	Lit ^{ref}
2a	C ₆ H ₅	2	80	1,5	92	138	138 ²⁰
2a	C ₆ H ₅	5	94	—	—		
2m	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	5	91	2	90	87,5	87,5 ²³
2n	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	5	92	2	93	161,5	162 ²¹
2f	3-pyridyl	5	67	2,5	60	188	188 ²⁰
2g	4-pyridyl	5	72	2	70	189	189 ²³
2p	2-HOC ₆ H ₄	5	64	2	30	209	209 ²⁰
2r	4-HOC ₆ H ₄	5	30	2	25	350	350 ²³
2c	3-CH ₃ C ₆ H ₄	5	97	2	99	72	72 ²³
2d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	5	98	2	98	175	174 ²⁰
2i	2-ClC ₆ H ₄	5	96	2	99	95	94 ¹⁹
2j	4-ClC ₆ H ₄	5	95	2	98	242	242 ¹⁹

II.2. Les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles

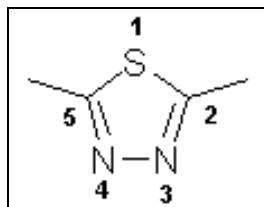
II.2.1. Introduction

Des synthèses organiques par chauffage thermique et sous irradiation micro-ondes ont été effectuées pour obtenir des molécules hétérocycliques, appelées les thiadiazoles, qui peuvent être employées comme inhibiteurs de corrosion [27-30] et qui peuvent montrer des propriétés antibactériennes [31,32].

Il existe quatre types de thiadiazoles :

- les 1,2,3-thiadiazoles,
- les 1,2,4-thiadiazoles,
- les 1,2,5-thiadiazoles,
- les 1,3,4-thiadiazoles.

Afin de faciliter la lecture, il est nécessaire de donner quelques précisions sur la nomenclature des atomes du cycle qui permet de préciser de façon univoque la position des substituants. Les atomes sont numérotés à partir du soufre afin de trouver l'atome d'azote le plus proche.



Les systèmes hétérocycliques contenant le benzothiazole ou le thiadiazole n'ont cessé d'attirer l'attention des chercheurs [33-37]. Les 1,3,4-thiadiazoles sont réputés pour leurs propriétés antifongiques [38], antibactériennes [39] et inhibitrices d'enzymes [40,41] ou encore inhibitrices de corrosion [27-30]. Il existe de nombreuses méthodes de synthèses pour ces systèmes hétérocycliques par chauffage classique [42-48] ou sous irradiation micro-ondes [49,50].

II.2.2. Synthèse

Les 2,5-diary-1,3,4-thiadiazoles ont été synthétisés par réaction d'un aldéhyde aromatique avec l'hydrazine en présence de soufre par chauffage classique et sous irradiation micro-ondes. Un mélange d'aldéhyde aromatique **1a-p** (0,02 mole), de soufre (0,03 g-atome) et d'hydrazine (0,08 mole) dans l'éthanol (20 ml) est chauffé dans un autoclave en acier à 150 °C pendant 12 heures (schéma 2.3) [44]. Après refroidissement, l'éthanol est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite.

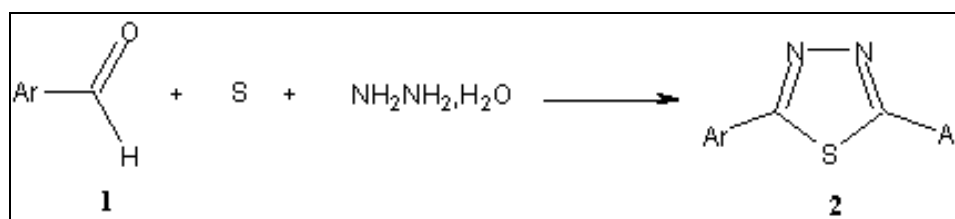


Schéma 2.3

1, 2a Ar = C₆H₅

b Ar = 2-HOC₆H₄

c Ar = 3-HOC₆H₄

d Ar = 4-HOC₆H₄

1, 2i Ar = 4-(CH₃)₂NC₆H₄

j Ar = 4-CH₃C₆H₄

k Ar = 4-ClC₆H₄

l Ar = 2-pyridyl

- | | |
|--|-------------------------|
| e Ar = 3,4-HOC ₆ H ₄ | m Ar = 3-pyridyl |
| f Ar = 2-CH ₃ OC ₆ H ₄ | n Ar = 4-pyridyl |
| g Ar = 3-CH ₃ OC ₆ H ₄ | o Ar = 2-thienyl |
| h Ar = 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | p Ar = 3-thienyl |

Deux modes de traitements sont utilisés :

❖ *Les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles 2a-d*

Le résidu est dissous dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (20 %) pour éliminer les impuretés solides, le filtrat est ensuite traité par l'acide chlorhydrique (37 %) pour régénérer le produit. Le produit résultant est recristallisé dans l'éthanol.

❖ *Les 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles 2e-p*

Le résidu est dissous dans le chloroforme. La solution organique est traitée avec une solution concentrée de sulfure de sodium, séchée (sulfate de magnésium), filtrée et puis évaporée. Le résidu résultant est recristallisé dans l'éthanol.

Pour la synthèse sous irradiation micro-ondes, le même mélange est préparé dans un réacteur cylindrique en fluoropolymère placé dans un four multimode MARS 5 XP-1500 Plus (figure 2.1) et irradié pendant 1 heure (300 W) à 150°C sous pression (figure 2.2). Les rendements, les points de fusion, les analyses élémentaires et les données spectroscopiques des thiadiazoles **2a-p** ont été obtenus [51].

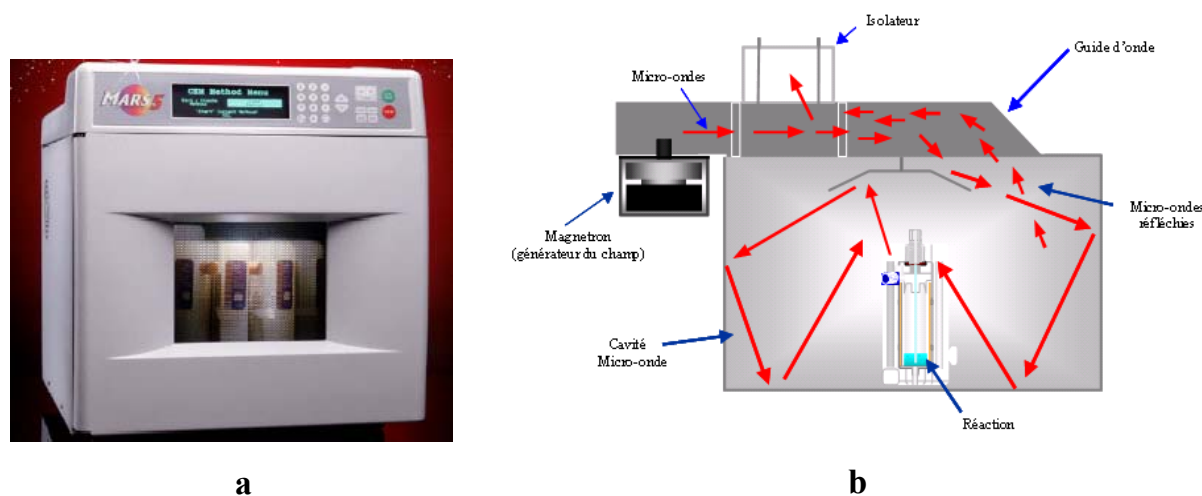


Figure 2.1. a) Représentation d'un four micro-ondes multimode MARS 5 XP-1500 Plus, b) dispersion de l'énergie micro-ondes à travers le four (ondes diffusées).

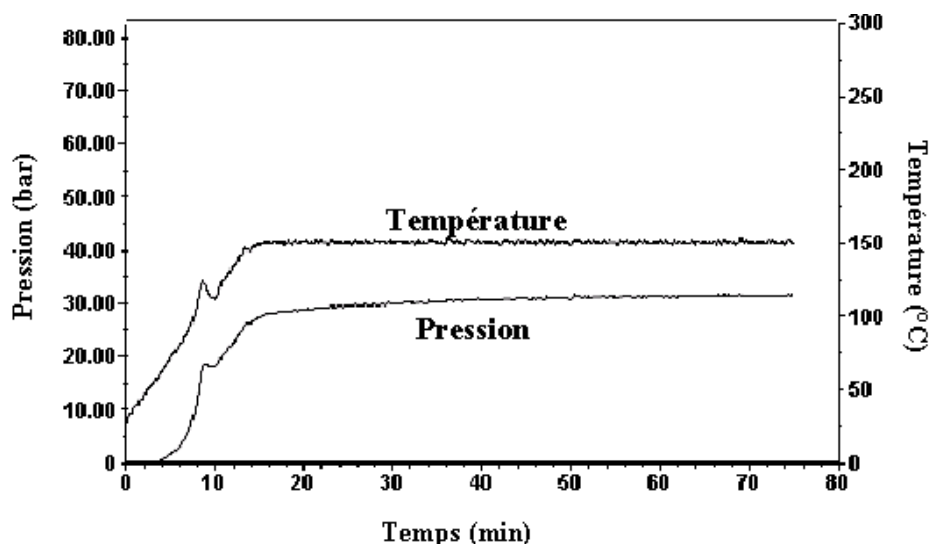


Figure 2.2. Evolution de la température et de la pression au cours de la réaction sous irradiation micro-ondes.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 2.4. Notre approche synthétique a été fondée sur l'hypothèse que l'action de l'hydrazine sur l'aldéhyde conduit à la benzalazine qui en additionnant H₂S conduit au tétrahydrothiadiazole. Ce tétrahydrothiadiazole est déshydrogéné en présence de soufre conduisant ainsi au thiadiazole disubstitué.

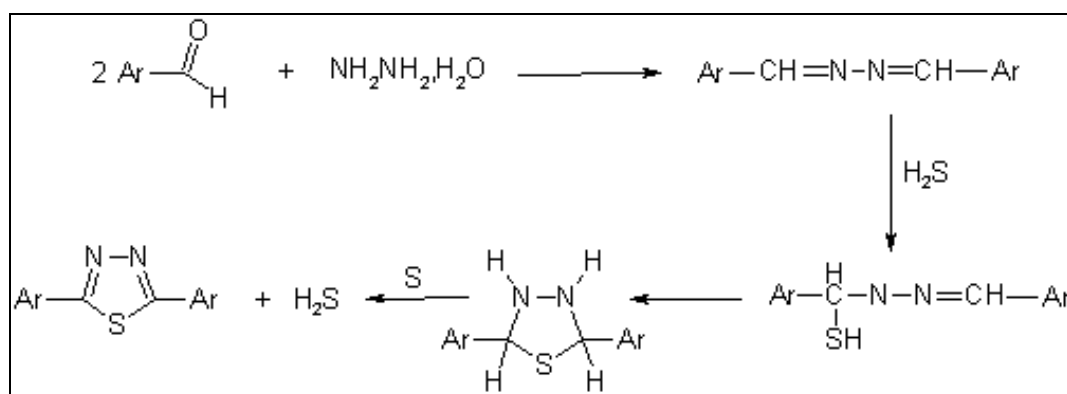
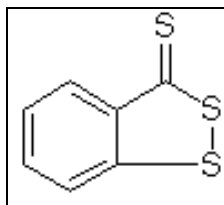


Schéma 2.4

Lorsque la benzalazine est mise en réaction avec H₂S (produit par la réaction du soufre sur l'hydrazine), le thiadiazole est obtenu avec un bon rendement. La réaction de l'hydrazine sur le 2-chlorobenzaldehyde conduit à l'azine correspondante. La réaction de cette azine sur

H₂S conduit au thiadiazole correspondant (2,5-bis(2-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazole) qui ne peut pas être obtenu par la méthode directe, qui forme la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione (schéma ci-dessous) [44].



II.2.3. Résultats et discussions

Dans les deux cas de synthèse, les thiadiazoles ont été isolés avec de meilleurs rendements que ceux reportés dans la littérature [44,51]. Cependant, l'irradiation micro-ondes a permis de réduire considérablement les temps de réaction, dû probablement à la polarité des réactifs [51]. En effet, lorsque la réaction est conduite par voie conventionnelle, 86 % de **2a** sont obtenus après 12 heures de chauffage, alors que sous irradiation micro-ondes, 89 % de **2a** sont récupérés après seulement 1 heures de réaction à 150 °C. L'irradiation micro-ondes permet donc une réduction importante des temps de réaction, une amélioration des rendements et une simplification de la mise en œuvre des réactions organiques.

Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont en bon accord avec la structure proposée. Les points de fusion des thiadiazoles sont en bon accord avec ceux reportés précédemment [51]. Le nombre des signaux observés en R.M.N. ¹H montre l'existence d'un plan de symétrie passant par l'atome du soufre et le milieu de la liaison N-N et perpendiculaire au plan de l'hétérocycle. Les protons aromatiques donnent des signaux entre 6,82 et 8,84 ppm et le déplacement chimique des autres protons sont en bon accord avec la structure proposée. Les signaux obtenus en R.M.N. ¹³C sont également en bon accord avec la structure proposée [51].

II.3. Conclusion

Les méthodes de synthèse des hétérocycles pentaatomiques décrites dans les deux chapitres sont suffisamment générales pour pouvoir être appliquées à la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières, les rendements élevés font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Une utilisation industrielle est donc envisageable pour certains d'entre eux. La diversité des substituants permet en outre d'envisager l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

Bibliographie

- [1] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corrosion*, **55** (1999) 968.
- [2] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 1073.
- [4] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **152** (1999) 237.
- [5] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Br. Corros. J.*, **35** (2000) 315.
- [6] M. Milone, G. Müller, *Gazz. Chim. Ital.*, **65**, 241 (1935).
- [7] R. Stollé, *J. Prakt. Chem.*, **69**, 145 (1904).
- [8] R. Stollé, Helwerth, *J. Prakt. Chem.*, **88**, 315 (1913).
- [9] J.F. Gueldart, F.Lions, *J. Org. Chem.*, **30**, 318 (1965).
- [10] M. Golfier, M. G. Guillerez, *Tetrahedron Lett.*, 267 (1976).
- [11] B. Oussaid, L. Moeini, B. Martin, D. Villemin et B. Garrigues, *Synthetic Communication*, **25(10)**, 1451 (1995).
- [12] F.N. Hayes, B.S. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1850 (1955).
- [13] B. Rigo, P. Cauliez, D. Couturier, *Synthetic Communication*, **16**, 1665 (1986).
- [14] P.S.N. Reddy, P.P. Reddy, *Indian J. Chem.*, **26B**, 890 (1987).
- [15] S. Buscemi, M.G. Cicero, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 931 (1988).
- [16] A. Könnecke, R. Dörre, E. Lippmann, *Tetrahedron Letters*, **24**, 2071 (1978).
- [17] C. Ainsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1148 (1955).
- [18] R. Milcent, G. Barbier, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 77 (1983).
- [19] Y.A. Levin, M.S. Skorobogatova, *Khim. Heterotsikl. Soed.*, **6**, 1114 (1967).
- [20] B.L. Sharma, S.K. Tandon, *Pharmazie*, **39(12)**, 858 (1984).
- [21] CIBA Ltd, Brit. Pat. 896216, 9 May 1962, *Chem. Abstr.*, **58**, 12574 (1963).
- [22] L.C. Beher, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, John Wiley, New York, (1961) p. 267.
- [23] F. Bentiss, M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **36**, 1029 (1999).
- [24] B. Oussaid, L. Moeini, B. Martin, D. Villemin, B. Garrigues, *Synth. Commun.*, **25**, 1451 (1995).
- [25] C.T. Brain, J.M. Paul, Y. Loong, P.J. Oakley, *Tetrahedron Letters*, **40**, 3275 (1999).
- [26] F. Bentiss, M. Lagrenée, D. Barbry, *Synth. Commun.*, **31**, 935 (2001).
- [27] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [29] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **43**, 2229 (2001).
- [30] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, *Mat. Chem. phys.*, **87**, 18 (2004).
- [31] G. Mazzone, F. Bonina, G. Puglisi, R. Arrigo-Reina, C. Cosentino, G. Blandino, *Farmaco Ed. Sci.*, **37**, 685 (1982).
- [32] P.R. Naik, S.N. Pandeya, P.N. Singh, *Pharmakeutike*, **4**, 44 (1991).
- [33] D. Nardi, A. Tajna, R. Pennini, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 139 (1975).
- [34] G. Ciurduaru, M. Ciuciu, *J. Prack. Chem.*, **321**, 320 (1979).
- [35] M.V. Costa, A. Brembilla, D. Roizard, P. Lochen, *J. Heterocyclic Chem.*, **28**, 1541 (1991).
- [36] U. Rose, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 551 (1992).
- [37] A. Orjales, M. Bordel, V. Rubio, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 707 (1995).

- [38] K. Ijichi, M. Fujiwara, H. Nagano, Y. Mutsumoto, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 421 (1976).
- [39] T. Marita, K. Yoshino, T. Kanazawa, *Arzneimittel-Forsch.*, **32**, 1037 (1982).
- [40] K. Herjindu, *Acta Cienc. Indica. Chem.*, **20**, 35 (1994).
- [41] L.V.G. Norgund, G.R.N Reddy, V. Hariprasad, *Ind. J. Chem. Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **35(B)**, 499 (1996).
- [42] P. Chabrier, S.H. Renard, K. Smarzewska, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 237 (1949).
- [43] F. Moss, D.R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 982 (1987).
- [44] G. Mazzone, G. Puglisi, F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [45] R. Huisgen, H.J. Sturn, M. Seidel, *Chem. Ber.*, **94**, 1555 (1961).
- [46] A. Zerzouf, A. Keita, M. Salem, E. Essassi, M. L. Roumestant, P. Viallefont, *C. R. Acad. Sci., Série IIc*, **2**, 435 (1999).
- [47] H. N.Dogan, A. Duran, E. Yemni, *Drug Metabolism and Drug Interactions*, **15**, 187 (1999).
- [48] G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile, L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 853 (1977).
- [49] M. Kidwai, P. Misra, K.R. Bhushan, B. Dave, *Synth. Commun.*, **30**, 3031 (2000).
- [50] Z. Li, X.-C. Wang, Y.-X. Da, *Synth. Commun.*, **30**, 3971 (2000).
- [51] M. Lebrini, F. Bentiss, M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **42**, 991 (2005).

Chapitre III : Les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole

III.1. Introduction

Les composés macrocycliques et en particulier les molécules possédant une structure apparentée à celle des éthers couronne ont fait l'objet de nombreuses études tant au niveau de leurs synthèses qu'au niveau de leurs applications. Leurs propriétés complexantes, vis-à-vis de nombreux cations et en particulier de ceux issus des métaux alcalins et alcalino-terreux ou simplement vis-à-vis de petites molécules organiques, à savoir des amines ou l'urée, en font des réactifs de choix pour de multiples applications [1,4].

Depuis les travaux de Pedersen, en 1967, sur la synthèse des éthers couronne (schéma 3.1) et leurs propriétés complexantes [5,6], l'intérêt pour ces composés n'a cessé d'augmenter.

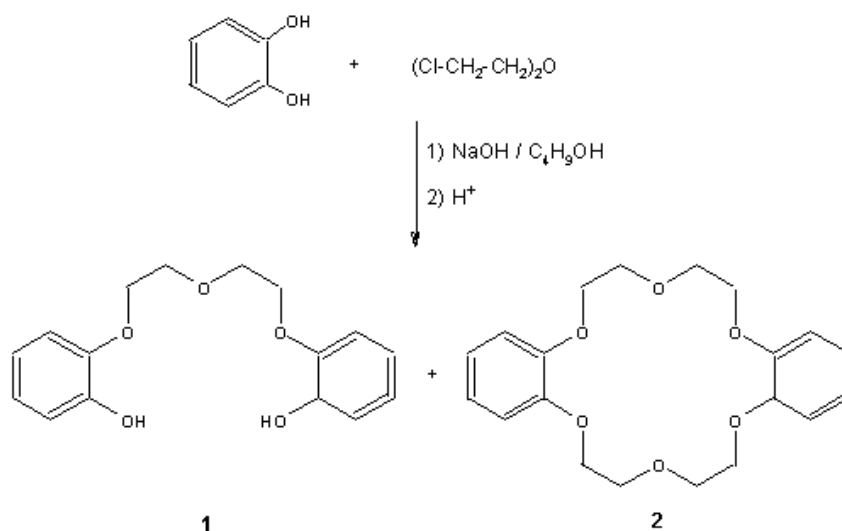
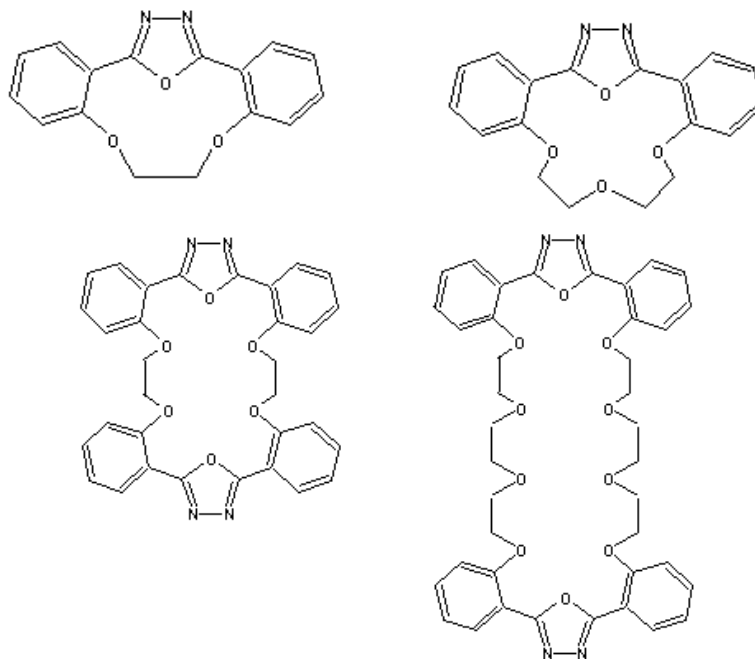


Schéma 3.1

Dans ce cadre, plusieurs travaux ont décrit la synthèse des éthers couronne contenant divers hétérocycles, particulièrement des polyéthers macrocycliques contenant les entités triazoles, oxadiazoles et thiadiazoles [1,7-15]. Parmi ces méthodes, nous nous sommes intéressés à celle décrite par Zhou et coll, traitant la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole [10]. Ces macrocycles (schéma ci-dessous) ont été

préparés par cyclisation du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole avec des dérivés halogénés issus de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols correspondants. Ces réactions sont conduites à une température élevée (140°C) dans le DMF en présence de carbonate de potassium, les temps des réactions sont importants (36 à 60 heures) et les rendements obtenus sont relativement faibles.



Les composés macrocycliques ont émergé récemment en tant que nouvelle et potentielle classe d'inhibiteurs de corrosion [16-18]. Dans le cadre de notre travail sur le développement des dérivés des thiadiazoles comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide [19-21], nous rapportons ici l'élaboration de nouveaux polyéthers macrocycliques, contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole, par chauffage conventionnel et sous irradiation micro-ondes.

III.2. Synthèse des polyéthers macrocycliques

III.2.1. Méthode proposée

Une nouvelle voie de synthèse de macrocycles **2a-e**, en une seule étape, a été mise au point en s'inspirant de la méthode de Zhou et coll. [10]. Les composés **2a-e** ont été préparés par une réaction de type substitution nucléophile, impliquant le ditosylate de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols (schéma 3.2) [22].

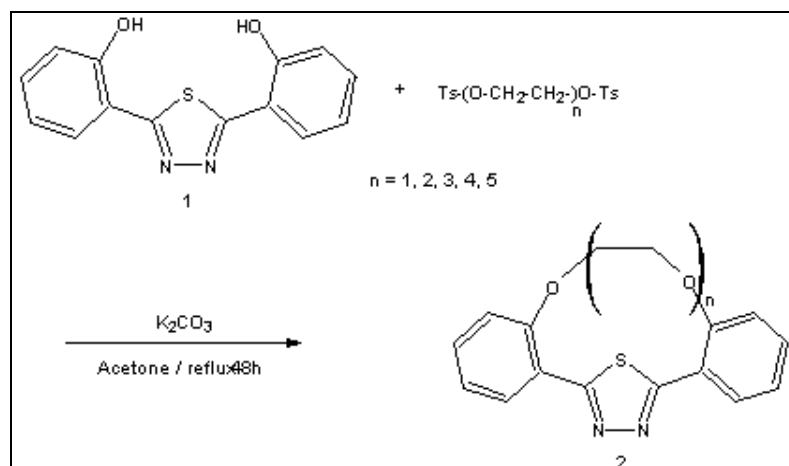
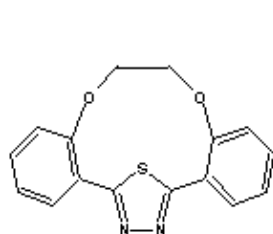
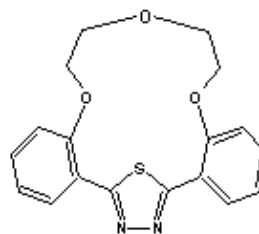


Schéma 3.2

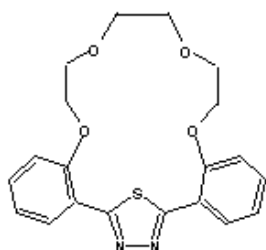
La figure 3.1 montre la structure moléculaire de cinq composés macrocycliques synthétisés.



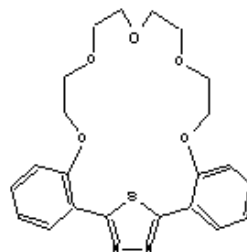
2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dioxa-13-thia-11,12-diazabicyclo[8.2.1]trideca-10,12-diène (2a)



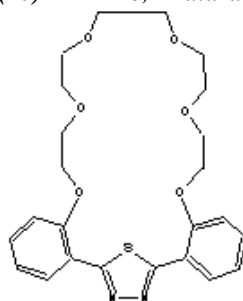
2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10-trioxa-16-thia-14,15-diazabicyclo[11.2.1]hexadeca-13,15-diène (2b)



2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13-tetraoxa-19-thia-17,18-diazabicyclo[14.2.1]nona deca-16,18-diène (2c)



2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16-pentaoxa-22-thia-20,21-diazabicyclo[17.2.1]docosa-19,21-diène (2d)



2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19-hexaoxa-25-thia-23,24-diazabicyclo[20.2.1]pentacoza-21,24-diène (2e)

Figure 3.1. Structures moléculaires de macrocycles contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 3.3 pour le macrocycle **2c**. Cette réaction est une substitution nucléophile (SN): K_2CO_3 arrache les protons portés par le diphenol; le phénolate obtenu joue le rôle de nucléophile et réagit avec les tosylates.

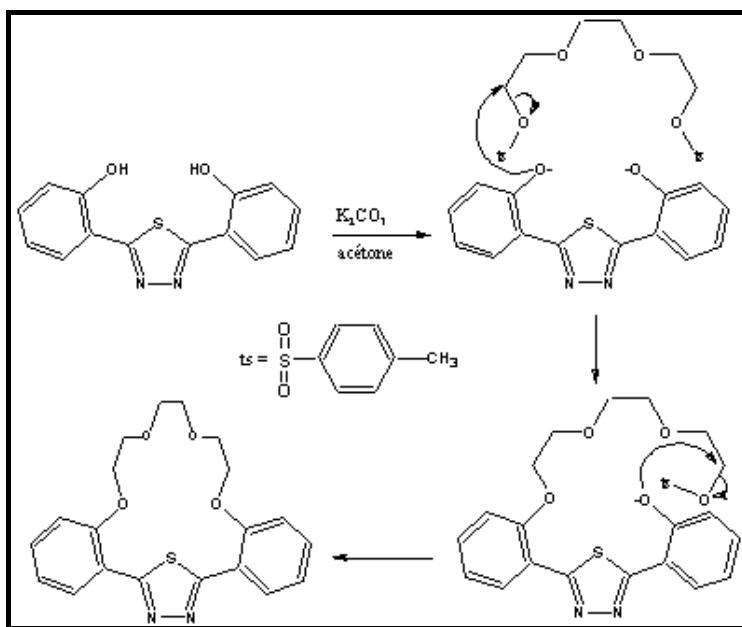


Schéma 3.3

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction SN pour la cyclisation de tosylate de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols avec le 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole, des calculs théoriques ont été réalisés, basés la méthode DFT (Density Functional Theory), pour différentes conformations du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole, dans le vide et en solution dans l'acétonitrile (figure 3.2).

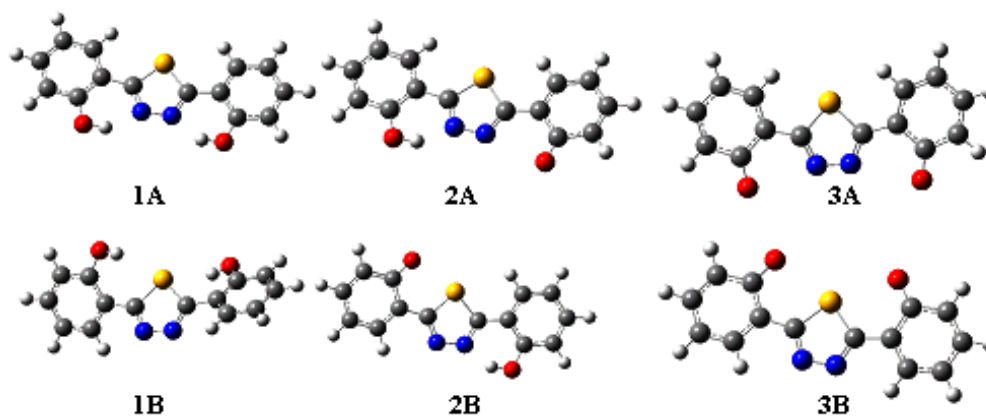


Figure 3.2. Différentes conformations de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole optimisées à B3LYP/6-31+G(d,p) par la méthode PCM.

Ces calculs quantiques ont été réalisés dans le vide et dans le solvant (acétonitrile) en utilisant la méthode de solvation PCM (Polarised Continuum Method), au niveau B3LYP avec la base 6-31⁺ G(d,p). Ils ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 03. Les résultats sont analysés en terme d'énergie électronique calculée pour toutes les conformations possibles de la molécule.

La réaction a lieu en milieu basique pour permettre la déprotonation du groupement OH du ligand 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole, menant ainsi à la formation des espèces anioniques et dianioniques. Ainsi, les calculs théoriques ont été effectués avec une fonction diffuse pour mieux décrire les espèces chargées négativement. Les valeurs des énergies sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Les valeurs d'énergie de différentes conformations de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole

Structure	B3LYP 6-31 ⁺ G(d,p) dans le vide (hartree)	B3LYP 6-31 ⁺ G(d,p) PCM solvant (hartree)
1A	-1197,704587650	-1197,702373000
1B	-1197,673970560	-1197,679001000
	$\Delta\Delta H = 19,2 \text{ kcal mol}^{-1}$	$\Delta\Delta H = 14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$
2A anion	-1197,149220570	-1197,218133000
2B anion	-1197,170553650	-1197,231574000
	$\Delta\Delta H = 13,37 \text{ kcal mol}^{-1}$	$\Delta\Delta H = 8,27 \text{ kcal mol}^{-1}$
3A dianion	-1196,485965600	-1196,743582000
3B dianion	-1196,512456550	-1196,745419000
	$\Delta\Delta H = 10,02 \text{ kcal mol}^{-1}$	$\Delta\Delta H = 1,15 \text{ kcal mol}^{-1}$

Pour les espèces protonées, les conformations les plus stables résultent de la stabilisation de la structure par liaison hydrogène, dû à la position des groupements OH proches des deux atomes d'azote du cycle thiadiazole (conformation **1A**) comparé à la position des groupements OH dans la conformation **1B**, proches de l'atome du soufre. Cette stabilisation se traduit par une faible valeur d'énergie ; elle est de l'ordre de 19,2 kcal mol⁻¹ dans le vide et de 14,65 kcal mol⁻¹ dans le solvant, inférieure à celles calculées dans le cas de la conformation **1B**.

L'augmentation de la basicité par l'addition du K_2CO_3 mène à la formation des formes anioniques ou di-anioniques. Dans le cas monoanionique, les valeurs de l'énergie des deux conformations (structures **2A** et **2B**) ont été calculées. La structure intermédiaire **2B** ($9,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) est plus stable que la structure **2A**. En effet, après déprotonation, les nuages électroniques de l'oxygène et des atomes d'azote sont si proches qu'ils se repoussent. Cette répulsion permet à la structure **2B** d'avoir une énergie de $13,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le vide et de $8,27 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le solvant, inférieure à celles obtenues dans le cas de la structure **2A**.

De plus, la valeur de l'enthalpie de la déprotonation doit être prise en considération. Ainsi, la valeur de l'enthalpie de la déprotonation de la structure **1A** dans le solvant, la conformation la plus stable, pour donner la structure monoanionique **2B**, est égale à $295,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ alors que l'énergie libre à 298 K est de l'ordre de $294,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ indiquant une faible contribution entropique.

De la même manière, la déprotonation du deuxième groupement OH, dans la structure intermédiaire **2B**, mène à une structure stable impliquant la rotation du deuxième groupement hydroxyphényle vers l'atome de soufre (structure **3B**), avec une différence d'énergie de $10,02 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le vide et de $1,15 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le solvant. Pour l'enthalpie et l'énergie libre de la deuxième déprotonation dans le solvant, les valeurs sont respectivement 304 et $296 \text{ kcal mol}^{-1}$. La comparaison des résultats, obtenus dans la première et la deuxième protonation des groupements OH, montre clairement que les valeurs des énergies sont très proches pour donner naissance à la forme dianionique la plus stable (structure **3B**).

III.2.2. Synthèse par chauffage classique

Un mélange de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole ($1,5 \text{ g}$, $5,55 \text{ mmoles}$), de carbonate de potassium anhydre ($3,3 \text{ g}$, 24 mmoles) et de tosylate de l'éthylène glycol ou du polyéthylènes glycols ($5,57 \text{ mmoles}$) est chauffé à reflux pendant 48 heures avec agitation vigoureuse dans 150 ml du solvant polaire (acétone, acétonitrile, DMF) [22]. Le solvant est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite. Le résidu est dissous dans 20 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (20%) et chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit est filtré, puis lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements, les points de fusion et les analyses élémentaires des macrocycles **2a-e** sont donnés dans le tableau 3.2.

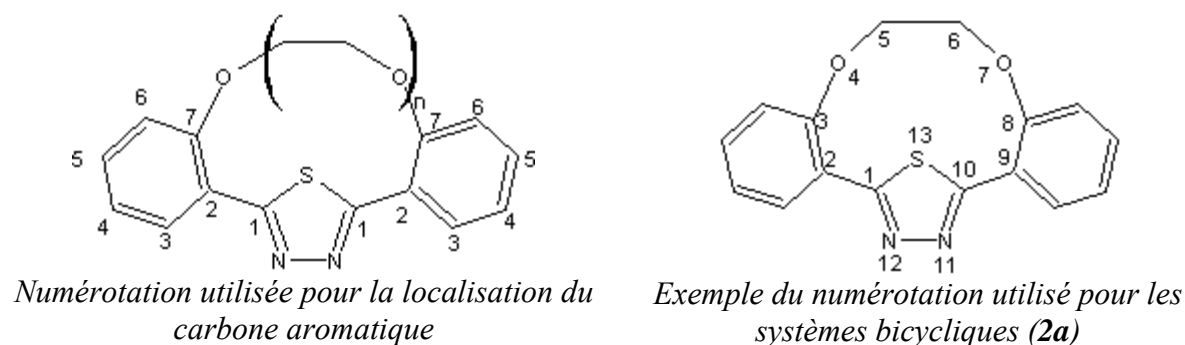
Tableau 3.2. Données et analyses élémentaires de **2a-e**

Composé No.	Formule brute	Rdt (%)	F (°C)	Analyse élémentaire (%)			
				Mesuré / Calculé			
				C	H	N	S
2a (n = 1)	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	87	144	64,93	4,22	9,31	10,78
				64,85	4,08	9,45	10,82
2b (n = 2)	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ N ₂ S	55	210	63,63	4,65	8,31	9,26
				63,51	4,74	8,23	9,42
2c (n = 3)	C ₂₀ H ₂₀ O ₄ N ₂ S	86	180	62,61	5,17	7,37	8,26
				62,48	5,24	7,28	8,34
2d (n = 4)	C ₂₂ H ₂₄ O ₅ N ₂ S	62	150	61,76	5,57	6,68	7,29
				61,67	5,65	6,54	7,48
2e (n = 5)	C ₂₄ H ₂₈ O ₆ N ₂ S	34	140	61,12	5,89	5,97	6,85
				61,00	5,97	5,93	6,78

III.2.3. Résultats et discussions

Les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole ont été obtenus avec de bons rendements. Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont en bon accord avec les structures proposées. Les données R.M.N. ¹H et ¹³C sont également en bon accord avec les structures proposées [22].

La formule générale du composé macrocyclique avec la numérotation utilisée pour la localisation du carbone aromatique est donnée dans le schéma 3.4. La localisation des groupes méthylène dans le macrocycle a été effectuée en utilisant les règles de l'IUPAC concernant les différents systèmes bicycliques. La structure des composés **2a-e** a été assignée sur la base de leurs spectres RMN et de masse.

**Schéma 3.4**

La synthèse du composé **2c** a été étudiée en utilisant différents cations pour les carbonates (carbonates de sodium, potassium et césium) et différents solvants (acétone, acétonitrile et diméthylformamide). Les rendements de différentes synthèses sont donnés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Rendement de la synthèse du macrocycle **2c** dans différentes bases et solvants

Solvant	Cation	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
Acétone		73 %	86 %	70 %
Acétonitrile		79 %	84 %	73 %
Diméthylformamide		72 %	79 %	71 %

L'utilisation de carbonates de potassium donne des rendements légèrement supérieurs (tableau 3.3). Cependant, la comparaison des résultats obtenus montre que les rendements de la synthèse du macrocycle **2c** dans différentes bases sont très proches, indiquant qu'il n'y a pas d'effet template significatif. L'utilisation de différents solvants (acétone, acétonitrile et diméthylformamide) nous a permis d'obtenir aussi des résultats comparables, montrant que la température n'intervient pas sur la vitesse de la réaction.

III.2.4. Synthèse sous irradiation micro-ondes

La synthèse de différents polyéthers macrocycliques, par chauffage classique, a permis l'obtention de composés purs avec des rendements très satisfaisant [22]. Cependant, un bon accomplissement de cette réaction exige un temps très long (48 heures), dû à une cinétique de réaction très lente.

Afin de réduire le temps de réaction, les mêmes composés macrocycliques ont été préparés sous irradiation micro-ondes, en utilisant le même mode opératoire que précédemment. Le mélange réactionnel est préparé dans un réacteur cylindrique en fluoropolymère placé dans le four micro-ondes (MARS 5 XP-1500 Plus) et irradié pendant 9 heures (300 W) à 100°C sous pression. Les rendements, les points de fusion sont donnés dans le tableau 3.4 [23].

L'analyse des résultats obtenus révèle que l'irradiation micro-ondes a permis, d'une part, de réduire considérablement le temps de réaction, et d'autre part, d'augmenter

légèrement les rendements pour la majorité des macrocycles synthétisés. Les points de fusion sont en bon accord avec ceux obtenus par chauffage classique. Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont conformes aux structures proposées [22,23].

Tableau 3.4. Données pour la synthèse des macrocycles **2a-e** sous irradiation micro-ondes et par chauffage classique

Composé N°	chauffage classique		micro-ondes	
	Rdt (%)	F (°C)	Rdt (%)	F (°C)
2a (n = 1)	87	144	84	143-144
2b (n = 2)	55	210	63	210-212
2c (n = 3)	86	180	87	180
2d (n = 4)	62	150	65	151
2e (n = 5)	34	140	40	139-140

III.3. Etude cristallographique

Une étude cristallographique par diffraction X a été effectuée pour le composé **2d**. Les intensités diffractées du cristal étudié ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre trois cercles type Bruker AXS SMART (figure 3.3), équipé d'une anticathode de molybdène Mo(K α) radiation ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; et d'un détecteur bidimensionnel CCD-1K [24]. L'affinement de la structure est effectué à l'aide du logiciel SHELXTL [25].

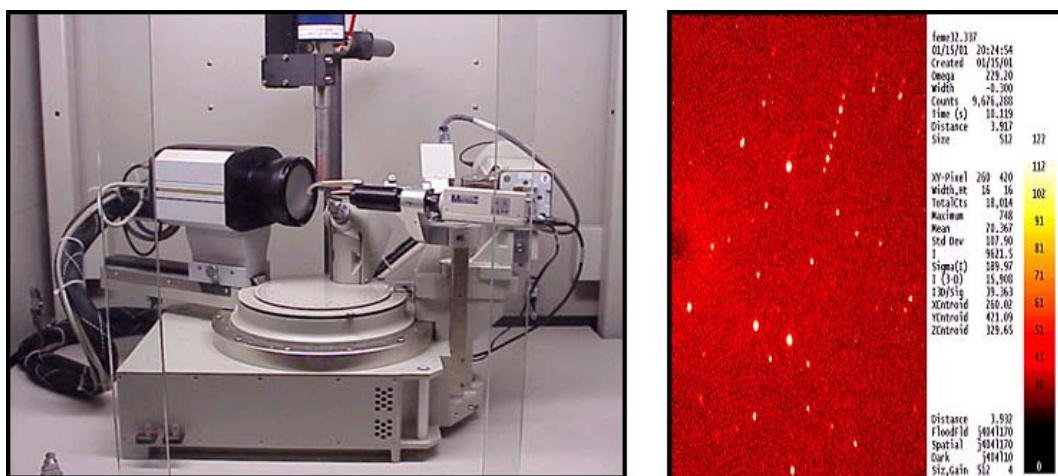


Figure 3.3. Diffractomètre Bruker AXS SMART à 3 cercles - détecteur CCD 1k, anticathode Mo(K α) radiation : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 3×600 photos avec un scan de 30 secondes par photo.

Les données cristallographiques et les paramètres de l'affinement structural pour la molécule 2d sont rassemblés dans le tableau 3.5. La figure 3.4 montre une vue perspective de ce composé avec la numérotation affectée aux différents atomes.

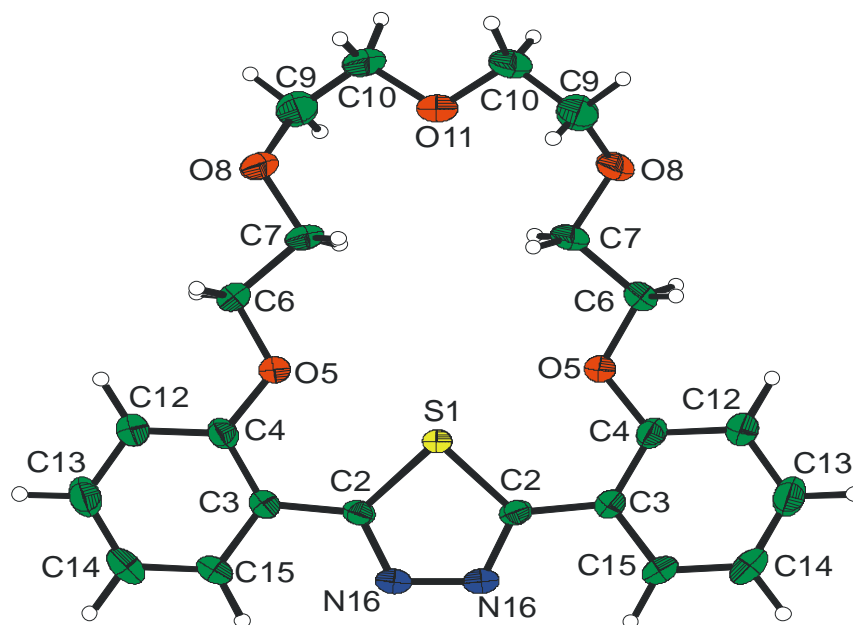


Figure 3.4. *Vue perspective de la molécule 2d.*

Les distances de liaisons interatomiques et les angles ont été calculés [23]. La molécule est symétrique et sa structure cristallographique est résolue dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ où les deux atomes occupant les seules positions particulières (S1 et O11) se trouvent dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule (figure 3.5).

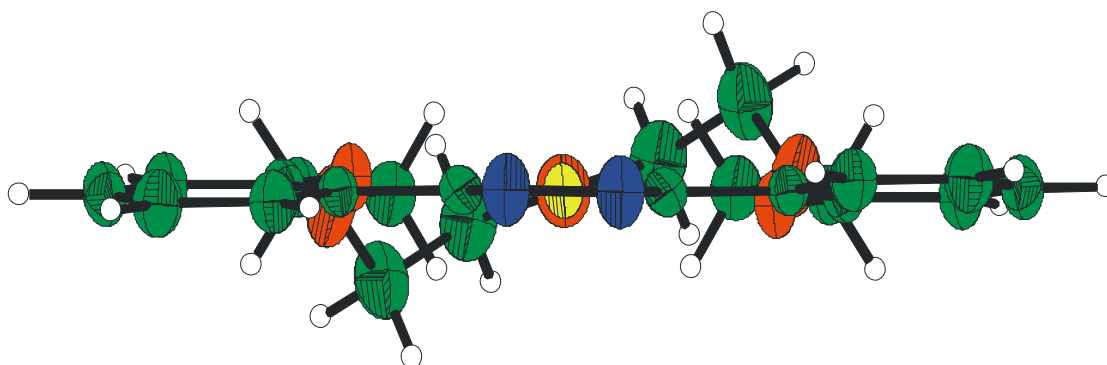


Figure 3.5. *Vue en projection de la molécule 2d.*

Les plans contenant les cycles phényles sont légèrement décalés par rapport au plan du cycle thiadiazole, l'angle entre ces deux plans étant égal à $4,93^\circ$. Cette molécule est beaucoup plus plane que la molécule précurseur, à savoir, le 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole qui présente un angle plus important de $16,41^\circ$ [26]. La présence de la partie polyéther est responsable de la faible rotation des cycles phényles dans la molécule macrocyclique, la rendant ainsi plus rigide. Aussi, des faibles liaisons hydrogène relient les entités macrocycliques les unes aux autres et assurent une stabilisation bidimensionnelle du système cristallin (figure 3.6).

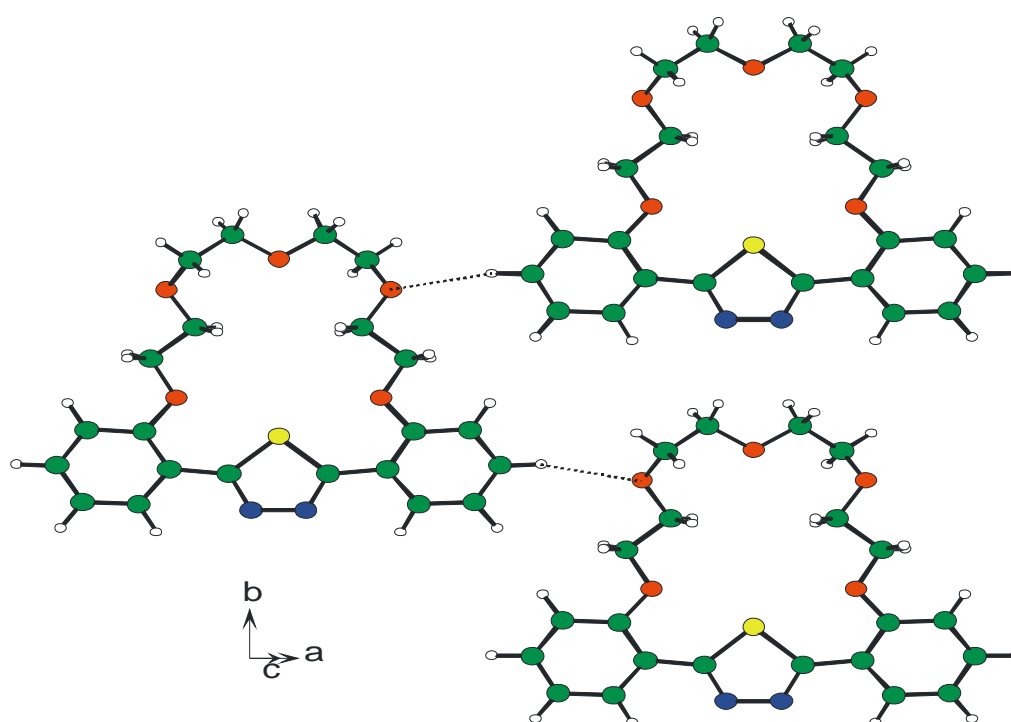


Figure 3.6. *Liaisons hydrogène entre les molécules 2d.*

Tableau 3.5. *Données cristallographiques et paramètres de l'affinement structural pour la molécule 2d*

Formule	C ₂₂ N ₂ SO ₅ H ₂₄
Masse moléculaire	428,50
Température	295 K
λ (Mo K $_{\alpha}$ monochromateur graphite)	0,71073 Å
Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille	a = 21,267(4) Å b = 12,495(3) Å β = 104,44(1)° c = 8,050(2) Å.
Volume	2071,6(1) Å ³
Z	4
Densité (calculée)	1,3735 g/cm ³
Coefficient d'absorption	0,193 mm ⁻¹
F(000)	904
Dimension du cristal	0,30 × 0,30 × 0,01 mm ³
Domaine angulaire	3,03 to 28,53°.
Espace réciproque exploré	-28 < h < 27, -16 < k < 16, -10 < l < 10
Nombre de réflexions mesurées	6689
Nombre de réflexions indépendantes	2213 [R(int) = 0,0479]
Perfection au θ = 24.89°	95,0 %
Correction d'absorption	SADABS ^a
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F
Données/contraintes/paramètres	2213 / 0 / 137
Poids	w = 1/ σ^2
R [I > 3 σ (I)]	R = 0,0583, wR = 0,0470
R (toutes les données)	R _{all} = 0,1311, wR _{all} = 0,0507
Max/Min $\Delta\rho$ e/ Å ³	0,44 et -0,32

^a SADABS, Sheldrick, G.M. "Program for Absorption Correction of Area Detector Frames", BRUKER AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711-5373 USA

III.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence une méthode directe permettant la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole avec de bons rendements. Cette synthèse a été réalisée par chauffage classique pendant 48 heures. Nous avons obtenus les mêmes polyéthers sous irradiation micro-ondes après seulement 9 heures de réaction avec des rendements comparables voir supérieurs dans certains cas. L'étude cristallographique par diffraction X a montré que la structure du polyéther macrocyclique **2d** est pratiquement plane en phase solide. Ces macrocycles seront utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

Bibliographie

- [1] J.S. Bradshaw, D.A. Chamberlin, P.E. Harrison, B.E. Wilson, G. Arena, N.K. Dalley, J.D. Lamb, M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **50**, 3065 (1985).
- [2] J.S. Bradshaw, C.W. McDaniel, B.D. Skidmore, R.B. Nielsen, B.E. Wilson, N.K. Dalley, R.M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**, 1085 (1987).
- [3] Y. Tokunaga, S. Kakuchi, Y. Shimomura, *Heterocycles*, 2004, **63**, 2713.
- [4] C. J. van Staveren, J. van Eerden, F.C.J.M. van Veggel, S. Harkema, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4994 (1998).
- [5] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [6] C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff, *Angewandte Chemie*, **11**, 16 (1972)..
- [7] M. Sen, N. Mishra, A. Nayak, *Ind. J. Chem.*, **29B(11)**, 1064 (1990).
- [8] S. Pappalardo, F. Bottino, C. Tringali, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.*, **52**, 3409 (1987).
- [9] J.S. Bradshaw, R.B. Nielsen, P.K. Tse, G. Arena, B.E. Wilson, N.K. Dalley, J.D. Lamb, J.J. Christensen, R.M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 361 (1986).
- [10] J.M. Zhou, W.T. Hua, Q.-C. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **17(11)**, 1721 (1996).
- [11] S. Wang, C.M. Wai, *Chemical Journal of Chinese universities*, **17**, 1721 (1996).
- [12] S. Elshani, P. Apgar, S. Wang, C.M. Wai, *J. Heterocyclic Chem.*, **31**, 1271 (1994).
- [13] J. Yang, Z.T. Li, W.T. Hua, *Youji Huaxue*, **21(6)**, 467 (2001).
- [14] S. Pappalardo, F. Bottino, C. Tringali, F.R. Fronczek, *J. Org; Chem.*, **52**, 3409 (1987).
- [15] P. Molina, A. Tarraga, C. Gaspar, A. Espinosa, *J. Org; Chem.*, **59**, 3665 (1994).
- [16] M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mat. Chem. Phys.*, **73**, 118 (2002).
- [17] S. Hettiarachi, Y.W. Chan, R.B. Wilson, V.S. Agarwala, *Corrosion*, **45** (1989) 30.
- [18] V.N.S. Pillai, J. Thomas, P.S. Harikumar, *Ind. J. Chem. Technol.*, **2** (1995) 93.
- [19] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [20] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **43**, 2229 (2001).
- [21] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **185**, 197 (2002).
- [22] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **41**, 419 (2004).
- [23] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, J.P. Wignacourt, P. Roussel, M. Lagrenée, *Heterocycles*, **65**, 2847 (2005).
- [24] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A46**, 467 (1990).
- [25] G.M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [26] Z.V. Zvonkov, A.N. Khvatkina, *Kristallografiya*, **10**, 734 (1965).

Partie C

Etudes physicochimiques de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide

Les études présentées dans la partie C concernent :

Chapitre I

- des travaux de la thèse de Mounim Lebrini,
- des travaux d'un Master II préparé par Fatima Bouanis (soutenu le 20 Juin 2006 à l'USTL) que j'ai encadré,
- des travaux dans le cadre d'une collaboration avec Hervé Vezin sur les calculs théoriques.

Chapitre II

- des travaux de la thèse de Marya Bouanis,
- des travaux de la thèse de Mounim Lebrini.

Chapitre III

- des travaux de la thèse d'état de Mohamed Elazhar « *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par des hétérocycles de type thiadiazole en milieux acides* », soutenue le 7 Février 2002, dans le cadre d'une convention de recherche entre l'ENSCL et la Faculté des Sciences d'Eljadida – Maroc,
- des travaux de la thèse de Mounim Lebrini,
- des travaux de la thèse d'état de Nadia Chaïbi « *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux acides par des dérivés oxadiazoles* », soutenue le 7 Février 2002, dans le cadre d'une convention de recherche entre l'ENSCL et la Faculté des Sciences d'Eljadida – Maroc,

Chapitre IV

- des travaux dans le cadre du stage post doctorant de Mounim Lebrini,
- des travaux dans le cadre d'une collaboration avec Hervé Vezin sur les calculs théoriques.

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. On peut citer le décapage acide des métaux, les opérations de détartrage, l'acidification des puits de pétrole ou de gaz et de nombreux autres procédés industriels [1], mais à cause de leur agressivité, l'utilisation des inhibiteurs est nécessaire afin de réduire la vitesse de corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs ajoutés en petites quantités au milieu pour diminuer son agressivité est une pratique très répandue. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de sa concentration, de la température, du type du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [2], comme :

- réduire efficacement la vitesse de la dissolution de l'acier tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ;
- rester efficace en présence de sels ferreux/ferriques ;
- agir instantanément ;
- agir à faible concentration ;
- être stable à la température d'utilisation ;
- bloquer la pénétration de l'hydrogène ;
- être stable en présence des constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides ;
- ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voire de mousse ;
- être peu onéreux.

De plus, les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Ainsi, Les recherches actuelles s'orientent vers l'usage d'inhibiteurs organiques en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux.

Les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier en milieu acide (voir Partie A, section 4.3.). Nos recherches se sont orientées vers l'étude des triazoles [3-6], des pyridazines [7], la dihydrotétrazine [5] et des oxadiazoles [3,8]

et récemment des thiadiazoles [9,10]. A l'exception de quelques travaux consacrés à leur sujet, notamment sur les dérivés du mercaptothiadiazole [11-15], les thiadiazoles symétriques n'ont fait l'objet d'aucune étude auparavant dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux. Cette partie portera donc essentiellement sur l'étude physicochimique des thiadiazoles disubstitués, utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, dans le but de comprendre leur mode d'action.

Bibliographie

- [1] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.*, **19**, 165 (1984).
- [2] Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris (2002).
- [3] F. Bentiss, Thèse – Lille, France, 1999.
- [4] M. Bouanis, Thèse – Eljadida, Maroc, 2001.
- [5] L. Elkadi, Thèse – Eljadida, Maroc, 2001.
- [6] B. Elmehdi, Thèse d'état – Eljadida, Maroc, 2002.
- [7] F.D. Gassama, Thèse – Lille, France, 2001
- [8] N. Chaïbi, Thèse d'état – Eljadida, Maroc, 2002.
- [9] M. Elazhar, Thèse d'état – Eljadida, Maroc, 2002.
- [10] M. Lebrini, Thèse – Lille, France, 2005.
- [11] F. Zucchi, G. TrabANELLI, C. Monticelli, *Corros. Sci.*, **38**, 147 (1996).
- [12] Fabrizio Zucchi, Micaela Fonsati, Giordano TrabANELLI, *Corros. Sci.*, **40**, 1927 (1998)
- [13] O. Blajiev, A. Hubin, *Electrochim. Acta*, **49**, 2761 (2004).
- [14] L.M. Rodríguez-Valdez, A. Martínez-Villafaña, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **713**, 65 (2005).
- [15] M. Şahin, S. Bilgiç, H. Yılmaz, *Appl. Surf. Sci.*, **195**, 1 (2002).

Chapitre I : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les thienylthiadiazoles

I.1. Etude comparative entre le 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole et le 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole en milieu HCl 1M

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec addition de nouveaux composés hétérocycliques, à savoir les thienylthiadiazoles, a été évalué en utilisant différentes techniques; la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, une méthode électrochimique stationnaire : les courbes de polarisation en mode potentiostatique et une méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS). Cette étude a été complétée par des analyses de surface en utilisant des méthodes de caractérisations chimiques (comme la spectroscopie des photoélectrons X). Ensuite, nous avons mis en évidence l'existence, à l'aide des ressources de la chimie quantique, d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité anticorrosion. Enfin, nous avons utilisé la méthode du clonage des cellules *L132* afin de déterminer une éventuelle toxicité des thienylthiadiazoles.

I.1.1. Matériel

Le matériau testé dans cette étude est un acier laminé à froid, calmé et faiblement allié, dont la composition chimique déterminée par la microsonde de Castaing (CAMECA) est la suivante: 0.09% P, 0.38% Si, 0.01% Al, 0.05% Mn, 0.21% C, 0.05% S et Fe présente la balance. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #120, #600 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin un séchage sous un flux d'air. Une très bonne reproductibilité des expériences avec ce traitement mécanique a, en effet, été observée.

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) et de l'eau bidistillée.

Les inhibiteurs étudiés dans cette partie sont des thienylthiadiazoles, nommés, le 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (2-TTH) et le 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (3-TTH) (figure 1.1). La synthèse de ces deux composés a été réalisée selon une procédure précédemment décrite [1]. La gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de $0,25 \times 10^{-4}$ M à $1,5 \times 10^{-4}$ M. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

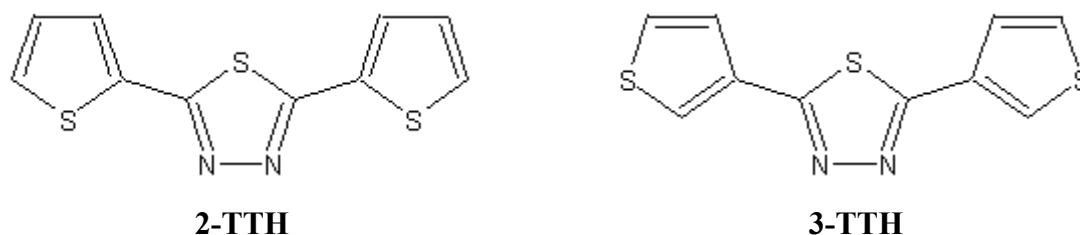


Figure 1.1. Structures moléculaires du 2-TTH et du 3-TTH.

I.1.2. Influence de la concentration

I.1.2.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés ; sont $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0,06 \text{ cm}$. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C . La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$E(\%) = \left[\frac{W - W_{inh}}{W} \right] \times 100 \quad (1.1)$$

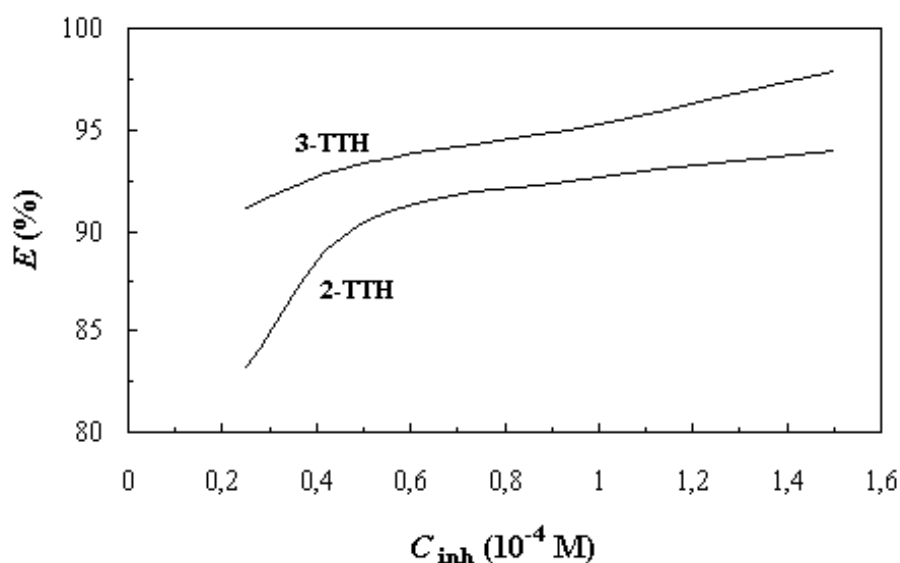
où W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau 1.1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH en milieu chlorhydrique molaire.

Tableau 1.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de 2-TTH et 3-TTH à 30°C

Inhibiteur	Concentration (10 ⁻⁴ M)	<i>W</i> (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>E</i> (%)
Blanc	0	5,38	—
2-TTH	0,25	0,90	83,3
	0,5	0,51	90,5
	1,0	0,39	92,8
	1,5	0,32	94,1
3-TTH	0,25	0,47	91,3
	0,5	0,35	93,5
	1,0	0,25	95,4
	1,5	0,11	98,0

L'analyse des résultats dans le tableau 1.1 nous montre clairement que ces deux composés hétérocycliques possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [2]. La variation de l'efficacité inhibitrice des thienylthiadiazoles en fonction de la concentration est illustrée par la figure 1.2. Nous remarquons, que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 98,0 % en présence de 3-TTH. Le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH.

**Figure 1.2.** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de *n*-TTH en milieu chlorhydrique molaire.

I.1.2.2. Etudes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées selon deux catégories : les méthodes stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes non-stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, en pyrex pour les mesures stationnaires et en polyméthacrylate pour la spectroscopie d'impédance électrochimique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturé (*ECS*) comme électrode de référence. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

I.1.2.2.a. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel PGZ 3O1 piloté par un logiciel d'analyse «Voltalab 4». L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement et désaérée par barbotage d'azote de haute pureté (*N* 48). L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (*ECS*), qui est disposée dans un récipient en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (*capillaire de Luggin*) dont

l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à $0,5 \text{ mV h}^{-1}$, de -750 mV jusqu'à -100 mV vs. ECS [3]. La stabilisation du potentiel libre de l'acier est atteinte après une attente de 30 minutes; les mesures peuvent alors être effectuées.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de 2-TTH et 3-TTH, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 30°C sont présentées sur la figure 1.3. L'évolution des courbes $\text{Log } I = f(E)$ en fonction de la concentration en 2-TTH et 3-TTH est sensiblement identique.

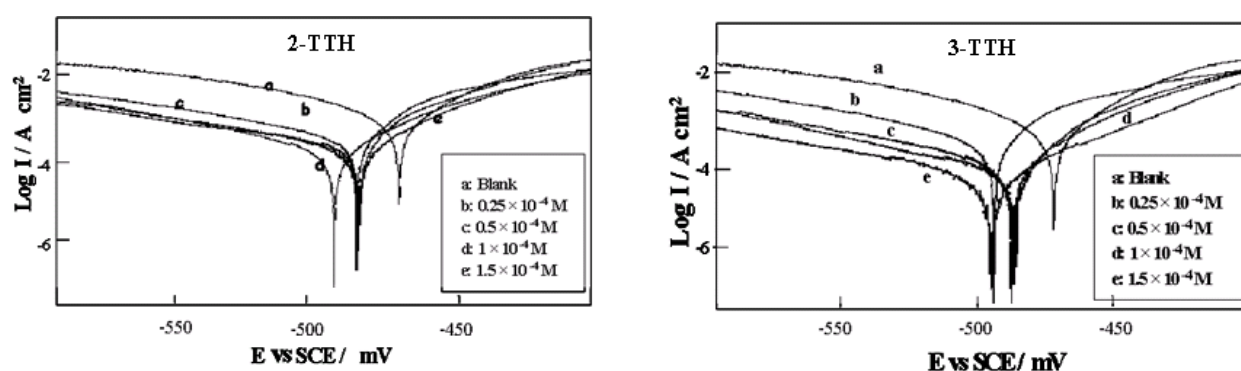


Figure 1.3. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différentes concentrations du 2-TTH et du 3-TTH en milieu HCl sont reportées dans le tableau 1.2. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

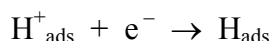
$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1.2)$$

où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Dans le domaine cathodique, l'ajout des thienylthiadiazoles induit une diminution importante du courant partiel cathodique (figure 1.3.). Néanmoins, la diminution du courant

n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite et une valeur limite du courant de corrosion est obtenue dans le cas du 2-TTH dès 10^{-4} M.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [4]. La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



Les opinions diffèrent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



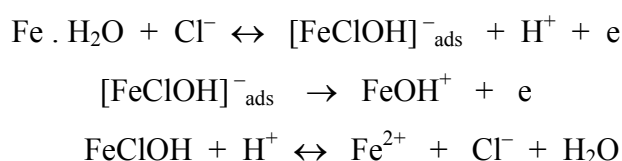
soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout des thienylthiadiazoles au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c) (tableau 1.2). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition des thiadiazoles [5] et que ce dernier suit le modèle d'Heyrovski (en se basant sur les valeurs de b_c) [6]).

Dans le domaine anodique, l'ajout des thienylthiadiazoles provoque une diminution moins importante du courant partiel anodique que dans le domaine cathodique (figure 1.3.). Ainsi, les thiadiazoles testés peuvent être considérés comme des inhibiteurs mixtes, avec une prédominance cathodique.

Deux portions linéaires peuvent être observées en présence de n -TTH dans le domaine anodique. Dans la région des faibles potentiels de polarisation (première portion), l'action des n -TTH se traduit par une légère diminution des courants dans un domaine de potentiel très restreint. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- avec des pentes de Tafel anodiques (b_{a1}) de l'ordre de 75 mV dec^{-1} (tableau 1.2) selon le mécanisme proposé par Chin et Nobe [7] :



Ensuite, après un certain potentiel, les *n*-TTH n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et les courants partiels anodiques augmentent rapidement dans la deuxième région des potentiels élevés de polarisation. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de *n*-TTH adsorbées de la surface de l'électrode [8-10]. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH⁻ avec des pentes de Tafel anodiques (b_{a2}) généralement de l'ordre de 40 mV dec⁻¹ [8], selon le mécanisme suivant [11,12] :

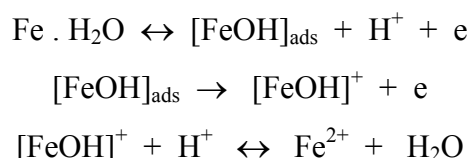


Tableau 1.2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH à 30°C

Inhibiteur	Conc. (10 ⁻⁴ M)	E_{corr} vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_{a1} (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	E (%)
Blanc	0	-474	570	80	142	—
	0,25	-477	112	89	165	80,4
2-TTH	0,5	-476	74	78	163	87,0
	1,0	-480	67	89	157	88,2
	1,5	-475	40	81	163	93,0
	0,25	-477	70	75	166	87,7
3-TTH	0,5	-476	59	70	165	89,6
	1,0	-474	46	71	163	91,9
	1,5	-475	32	73	159	94,4

D'après les résultats obtenus dans le tableau 1.2, nous pouvons conclure que:

- les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en thienylthiadiazoles croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,
- l'addition des thienylthiadiazoles modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et que l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- le 3-TTH est plus légèrement plus efficace que le 2-TTH dans HCl 1M,
- l'étude par courbes de polarisation confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion du 2-TTH et du 3-TTH obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

I.1.2.2.b. La spectroscopie d'impédance électrochimique (*méthode par modulation*)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [13].

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}); le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système électrochimique (TACUSSEL PGZ 301) piloté par un logiciel d'analyse « Voltalab 4 ». Les échantillons de dimension $5 \times 5 \times 0.06 \text{ cm}^3$, exposant une surface circulaire de $7,55 \text{ cm}^2$ à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. Les mesures d'impédance sont effectuées, après 24 heures d'immersion en milieu HCl 1M à 30°C , aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10^{-2} Hz [2]. Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par Voltalab 4.

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelés diagramme de Nyquist. L'analyse d'un spectre d'impédance permet d'associer à chacune des

étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- la capacité d'impédance $Z_C = -j / C\omega$;
- l'inductance d'impédance $Z_L = jL\omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

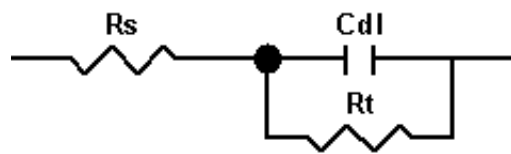
- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire [14-16] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'expliciter les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de transfert de charge (R_t) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. R_t est calculée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [17].

C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z''_{max}$), les valeurs de C_{dl} sont calculées en utilisant l'équation :

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t} \quad (1.3)$$

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations des thienylthiadiazoles (2-TTH et 3-TTH) sont présentés dans la figure 1.4. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [18], due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [19-23]. Le CEE employé pour ce système est déjà décrit [14-16,24] et présenté dans la figure ci-dessous :



Lorsque la concentration des deux inhibiteurs passe de $0,25 \times 10^{-4}$ à $1,5 \times 10^{-4}$ M, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues dans le cas de 2-TTH et 3-TTH. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier / milieu acide.

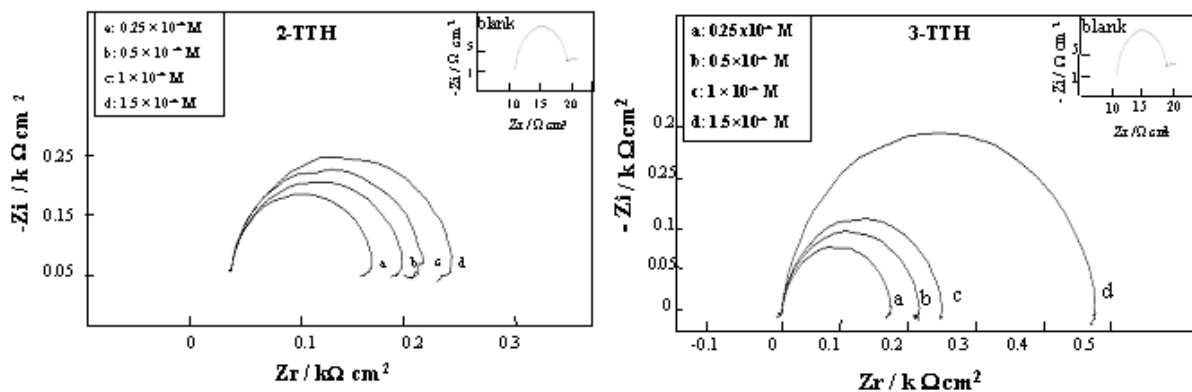


Figure 1.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de R_t selon la relation:

$$E(\%) = \frac{R_t^{-1} - R_{t(inh)}^{-1}}{R_t^{-1}} \times 100 \quad (1.4)$$

où R_t et $R_{t(inh)}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) pour différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par S.I.E. sont réunies dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH à 30°C

Inhibiteur	Concentration (10 ⁻⁴ M)	E_{corr} vs SCE (mV)	R_t (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	E (%)
Blanc	0	-510	16	517	—
2-TTH	0,25	-491	95	232	83,2
	0,5	-489	158	99	89,9
	1,0	-464	201	89	92,0
	1,5	-492	254	52	93,7
3-TTH	0,25	-488	198	80	91,9
	0,5	-487	253	79	93,7
	1,0	-488	320	57	95,0
	1,5	-482	571	41	97,2

Par analyse de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- les valeurs de R_t deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de 2-TTH et 3-TTH. L'efficacité inhibitrice, $E(\%)$, de ces deux inhibiteurs évolue de la même façon que R_t et atteint une valeur de 97,2% dans le cas de 3-TTH. Par conséquent, le 3-TTH est légèrement plus efficace que le 2-TTH dans HCl 1M.
- avec l'addition de 2-TTH et 3-TTH, C_{dl} diminue et passe de 517 μ F.cm⁻², pour la référence, à 41 μ F.cm⁻² pour 1,5 × 10⁻⁴ M de 2-TTH et à 52 μ F.cm⁻² pour 1,5 × 10⁻⁴ M de 3-TTH. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [25]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz par [26]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (1.5)$$

où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

La variation de $E(\%)$ déterminée par les trois méthodes ; à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la S.I.E. ; en fonction de la concentration des deux composés hétérocycliques (2-TTH et 3-TTH) en milieu HCl 1M est illustrée par la figure 1.5. Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs de $E(\%)$ déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques. Cependant, les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminée, par les courbes de polarisation (mesure instantanée), sont plus faibles que celles déterminées par les deux autres méthodes. Cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de l'étude électrochimique stationnaire (2 h), reflétant le comportement de la corrosion au stade initial [27]. En effet, il y a formation d'un film protecteur plus important dans les deux premiers cas dont le temps d'immersion est de 24 h, ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues.

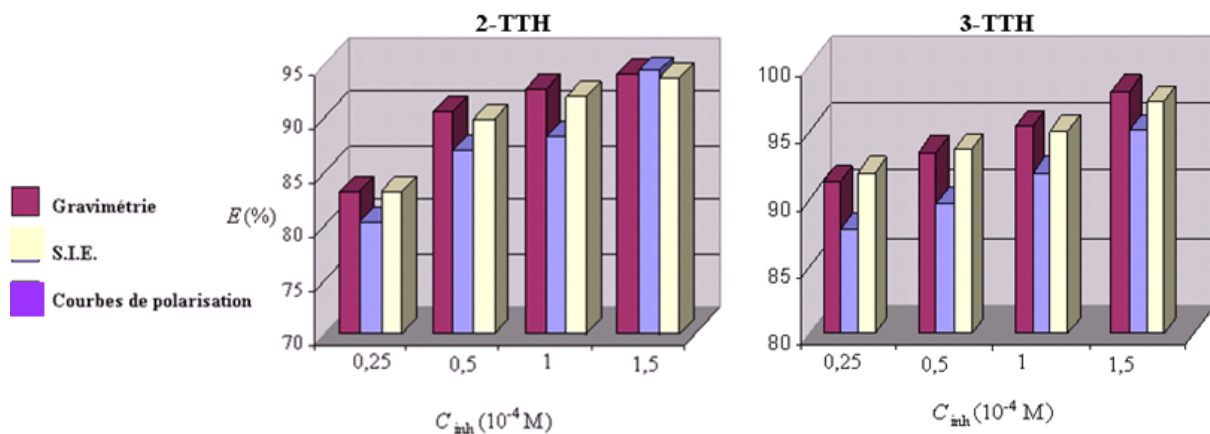


Figure 1.5. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration dans HCl 1M.

1.1.3. Influence du temps d'immersion

Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la résistance de transfert de charges (R_t) en fonction du temps d'immersion (figure 1.6). Le choix de la concentration $1,5 \times 10^{-4} M$ de 2-TTH est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

Nous pouvons remarquer que l'augmentation du temps d'immersion conduit à un accroissement de la résistance de transfert de charges de l'acier en présence de 2-TTH mais à une diminution de R_t dans le cas du milieu corrosif seul (figure 1.6). Dans les mêmes conditions, C_{dl} de l'acier augmente sans inhibiteur et diminue en présence du 2-TTH en fonction du temps d'immersion. Le même comportement a été observé dans le cas du 3-TTH.

Le changement de R_t est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau par l'adsorption des anions de l'acide sur la surface de l'acier, ce qui modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) sur la surface métallique diminuant la vitesse des réactions de dissolution [25].

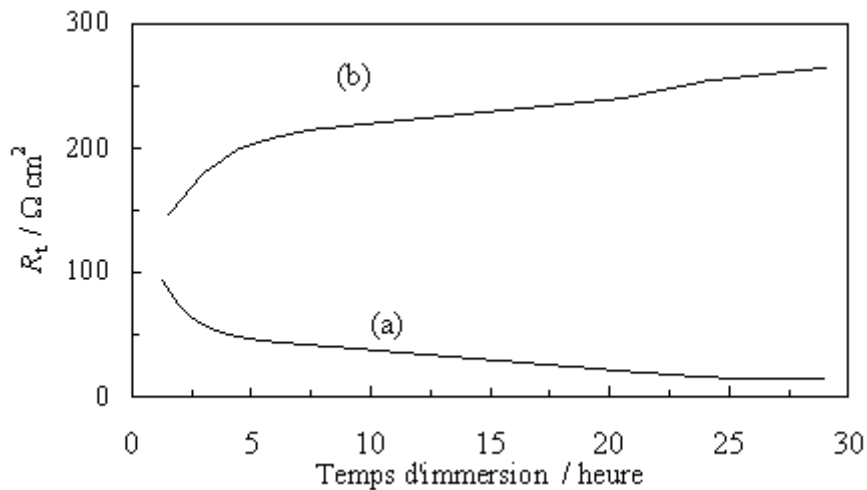
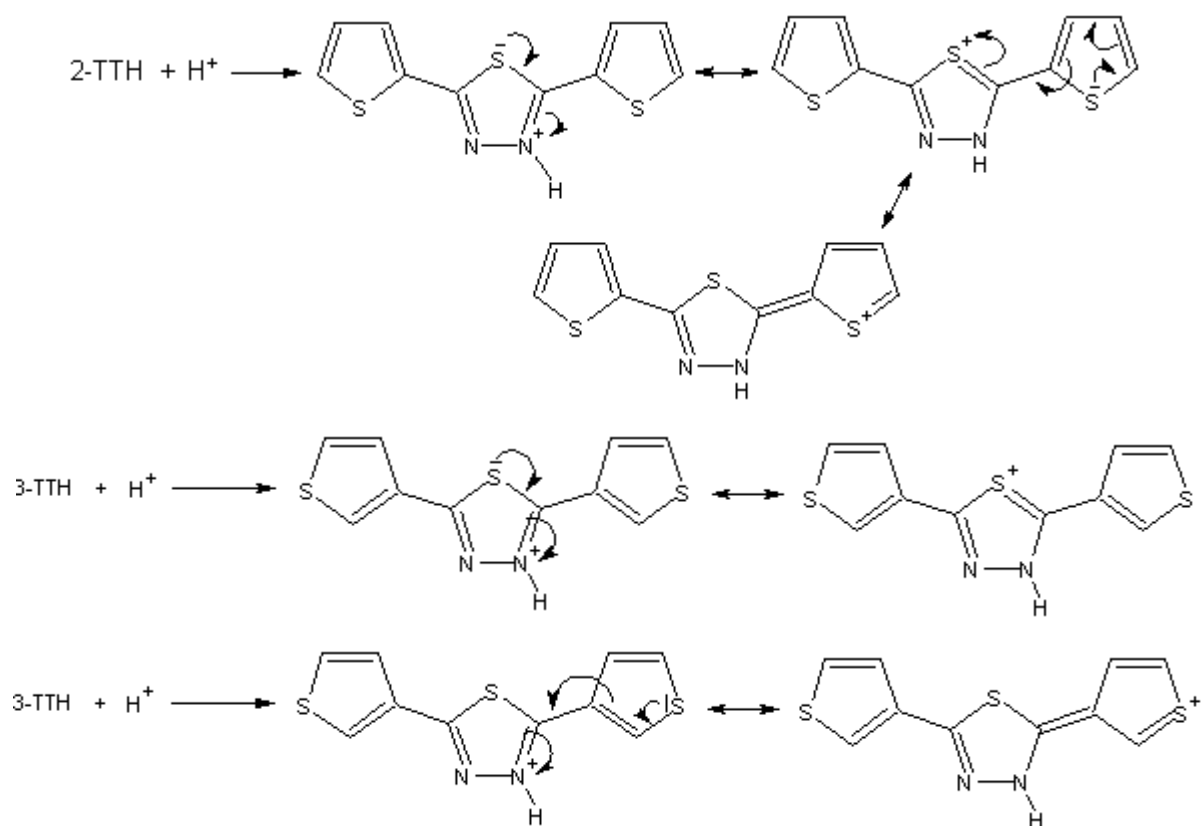


Figure 1.6. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: (a) HCl 1M et (b) HCl 1M + $1,5 \times 10^{-4}$ M de 2-TTH.

I.1.4. Effet de la charge de l'électrode

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Généralement deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et la chimisorption. Le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus de chimisorption implique un transfert de charge entre les inhibiteurs et la surface métallique. C'est possible en cas de charges positives aussi bien que de charges négatives sur la surface métallique. La présence d'un métal de transition, possédant des orbitales vacantes avec un inhibiteur ayant des électrons π et des hétéroatomes

avec des électrons non liants, facilite cette adsorption [28,29]. Dans le milieu chlorhydrique, le 2-TTH et le 3-TTH existent sous forme protonée [2]:



Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur des atomes de soufre qui deviennent positifs (figure ci-dessus), favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs du métal.

Nous avons étudié à l'aide des mesures d'impédance, l'influence de la charge de l'électrode d'acier sur la capacité de la double couche. L'étude de la variation de la C_{dl} en fonction du potentiel (figure 1.7) permet de déterminer la zone de charge de l'électrode pour laquelle il y a un maximum d'adsorption qui correspond au potentiel de charge nulle de l'acier (E_{zc}) [30]. En solution chlorhydrique, il existe les ions chlorures et le thiadiazole sous forme protonée. Quand la plaque d'acier est immergée dans la solution chlorhydrique contenant le 3-TTH par exemple, trois cas peuvent se présenter:

- quand la charge de l'électrode est négative par rapport au potentiel de charge nulle, les molécules d'eau protonées et le thiadiazole sous forme cationique sont directement adsorbées

à la surface de l'acier. Plus nous chargeons la surface de l'acier négativement plus nous augmentons l'adsorption du thiadiazole,

- lorsque la charge de l'électrode devient positive, les ions Cl^- sont les premiers à s'adsorber sur la surface de l'acier, ceci facilite l'adsorption du thiadiazole sous forme cationique et les molécules d'eau protonées. Une augmentation de la charge positive de la surface conduit à l'augmentation de l'adsorption du 3-TTH via les ions Cl^- ,
- au E_{zc} de l'acier, Il n'y a aucun excès ionique, nous avons un équilibre entre l'adsorption des anions et des cations à la surface. Une fraction de thiadiazole est adsorbée en formant des liaisons de types « donneur- accepteur » entre les orbitales "d" non saturées du métal et les électrons π du thiadiazole. Ceci diminue la concentration du thiadiazole en solution mais moins que précédemment, car les molécules sont adsorbées parallèlement à la surface.

Le potentiel de charge nulle (E_{zc}) est définie comme suit :

$$C = \partial q / \partial E)_{\mu} \quad (1.6)$$

Au E_{zc} , la capacité passe par un minimum [31].

$$E = E_{zc} \quad \partial C / \partial E = 0 \quad (1.7)$$

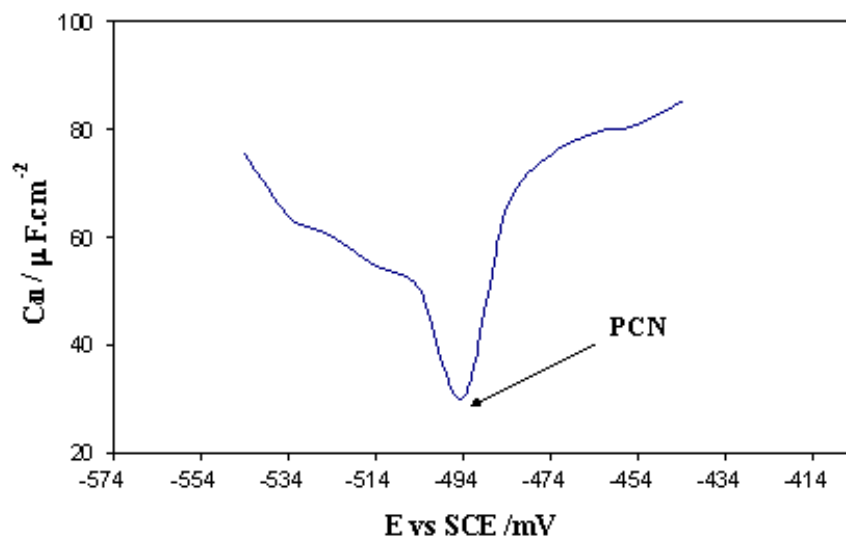


Figure 1.7. Variation de C_{dl} en fonction du potentiel de l'acier dans une solution de HCl 1M contenant $1,5 \times 10^{-4}$ M de 3-TTH.

Dans notre cas, $E_{zc} = -494 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, et $E_{\text{corr}} = -482 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ pour $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ du 3-TTH, donc la différence du potentiel $\varphi = E_{\text{corr}} - E_{zc} = -482 - (-494) = 12 \text{ mV}$. Ce résultat nous permet de suggérer que, les anions Cl^- de la solution chlorhydrique seront les premiers à s'adsorber à la surface de l'acier. Cette première adsorption rend la surface négative, ce qui entraîne l'adsorption du thiadiazole sous forme cationique en formant des liaisons avec les ions déjà adsorbés à la surface.

L'intérêt de cette étude est de montrer que l'adsorption d'une molécule organique dépend, à la fois de sa nature chimique et de la charge de l'électrode. Un inhibiteur de corrosion doit donc, non seulement s'adsorber facilement (ce qui dépend de sa nature chimique) mais aussi le faire dans un domaine de potentiel incluant le potentiel de corrosion.

I.1.5. Effet de la température

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapages et détartrages à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides [32-35].

Gomma a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartriques et/ou malique en présence dans l'intervalle 35-55 °C) [32], soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65 °C) [33]. Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et coll. ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique [36] et de dérivés de la pyridazine [37] sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80 °C.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^i) ou non (E_a) [38]. Il distingue :

1. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma

rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [33]. Putilova et coll. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [39].

3. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [40]. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés hétérocycliques étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 30-60°C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique. Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition de 2-TTH et de 3-TTH en milieu HCl 1M, pour la concentration $1,5 \times 10^{-4}$ M, sont présentées sur les figures 1.8 et 1.9. Pour les autres concentrations, les courbes ont la même allure.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons énoncer les remarques suivantes:

- l'augmentation des densités de courant anodique et cathodique avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre,
- les courbes dans la partie cathodique sont presque parallèles, indiquant que la réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié,

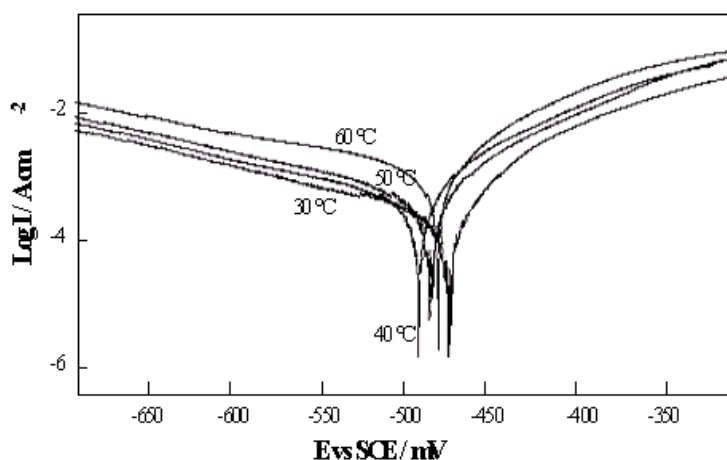


Figure 1.8. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M contenant $1,5 \times 10^{-4}$ M de 2-TTH.

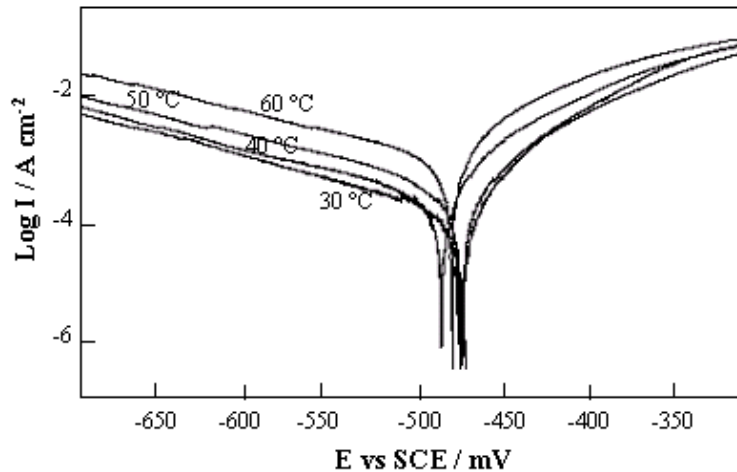


Figure 1.9. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M contenant $1,5 \times 10^{-4}$ M de 3-TTH.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice du 2-TTH et du 3-TTH en fonction de la température sont données dans les tableaux 1.4 et 1.5. θ est calculé par la relation suivante [41]:

$$I_{\text{corr(inh)}} = (1 - \theta)I_{\text{corr}} + I_{\text{sat}} \quad (1.8)$$

le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}} - I_{\text{sat}}} \quad (1.9)$$

où I_{corr} , $I_{\text{corr(inh)}}$ et I_{sat} sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte, ($I_{\text{corr}} = I_{\text{sat}}$ pour la concentration la plus élevée).

comme $I_{\text{sat}} \ll I_{\text{corr}}$ donc
$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \quad (1.10)$$

Tableau 1.4. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 2-TTH

Température (°C)	Concentration (10 ⁻⁴ M)	E_{corr} vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E (%)	θ
30	Blanc	-474	570	—	—
	0,25	-477	112	80,35	0,8035
	0,5	-476	74	87,02	0,8702
	1,0	-480	67	88,25	0,8825
	1,5	-475	32	94,39	0,9438
40	Blanc	-460	957	—	—
	0,25	-485	184	80,77	0,8077
	0,5	-495	113	88,19	0,8819
	1,0	-479	96	89,97	0,8997
	1,5	-487	40	95,82	0,9582
50	Blanc	-450	1626	—	—
	0,25	-474	304	81,30	0,8130
	0,5	-475	180	88,93	0,8993
	1,0	-488	128	92,13	0,9213
	1,5	-475	49	96,99	0,9699
60	Blanc	-455	3506	—	—
	0,25	-452	627	82,12	0,8212
	0,5	-477	364	89,62	0,8962
	1,0	-474	241	93,13	0,9313
	1,5	-482	74	97,89	0,9789

D'une manière générale, les valeurs de I_{corr} augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution (tableaux 1.4 et 1.5). L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. En revanche, l'augmentation du courant de corrosion en présence des thienylthiadiazoles avec la température est largement plus faible que celle observée dans le cas du témoin. Ainsi, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmentent avec la concentration en 2-TTH et 3-TTH dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar et coll. comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur [42]. Singh et coll. considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice [43]. Ivanov considère l'augmentation de $E(\%)$ avec la température comme le changement dans la nature

du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente [44].

Tableau 1.5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de 3-TTH

Température (°C)	Concentration (10 ⁻⁴ M)	E_{corr} vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E (%)	θ
30	Blanc	-474	570	—	—
	0,25	-477	70	87,72	0,8772
	0,5	-476	59	89,65	0,8965
	1,0	-474	46	91,93	0,9193
	1,5	-475	28	95,09	0,9509
40	Blanc	-460	957	—	—
	0,25	-472	105	89,03	0,8903
	0,5	-472	83	91,33	0,9133
	1,0	-452	67	93,00	0,9300
	1,5	-492	32	96,66	0,9666
50	Blanc	-450	1626	—	—
	0,25	-463	156	90,40	0,9040
	0,5	-453	125	92,31	0,9231
	1,0	-478	104	93,60	0,9360
	1,5	-485	38	97,66	0,9766
60	Blanc	-455	3506	—	—
	0,25	-468	298	91,50	0,9150
	0,5	-448	234	93,33	0,9333
	1,0	-443	175	95,01	0,9501
	1,5	-481	61	98,26	0,9826

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équation 1.11) :

$$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.11)$$

où E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, k est un facteur pré-exponentiel, T est la température absolue et r est la vitesse de corrosion, liée directement à la densité de courant de corrosion (I_{corr}) [36].

La variation du $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec addition de 2-TTH ou 3-TTH [45]. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de E_a pour les différentes concentrations sans et avec addition des thienylthiadiazoles sont données dans le tableau 1.6. L'inspection des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence. D'ailleurs, les valeurs obtenues pour le 2-TTH sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour le 3-TTH et confirment le fait que l'efficacité inhibitrice du 2-TTH est légèrement inférieure à celle de du 3-TTH.

La diminution des valeurs de E_a en présence des thienylthiadiazoles est typique à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [35]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique [46]. Schmid et Huang ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique [47]. De plus, une étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) présentée dans le paragraphe suivant va nous permettre de confirmer la chimisorption de ces molécules sur la surface métallique [48,49].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (1.11) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [50]:

$$r = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (1.12)$$

où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 est l'enthalpie d'activation et ΔS_a^0 est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a^0/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^0/R)$ [45]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 . Les valeurs des enthalpies ΔH_a^0 et des entropies ΔS_a^0 sont données dans le tableau 1.6. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a^0) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a^0 impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la

vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [51,52].

Tableau 1.6. Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a^0 et ΔS_a^0 pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH

Concentration. (10^{-4} M)	E_a (kJ.mol $^{-1}$)	ΔH_a^0 (kJ.mol $^{-1}$)	ΔS_a^0 (J.mol $^{-1}$)
Blanc	49,47	46,76	-38,48
2-TTH			
0,25	46,83	44,19	-60,45
0,5	43,39	40,63	-75,72
1,0	34,03	31,39	-106,88
1,5	22,41	20,35	-149,43
3-TTH			
0,25	39,18	36,50	-89,69
0,5	36,61	34,84	-96,72
1,0	34,52	34,16	-100,80
1,5	20,54	18,47	-156,99

I.1.6. Isotherme d'adsorption

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de 2-TTH et 3-TTH, obtenues à partir des mesures de polarisation dans le domaine de température étudié (30-60°C) (tableaux 1.4 et 1.5), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des thienylthiadiazoles. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures 1.10, 1.11 et 1.12). Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [53]. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (1.13)$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (1.15)$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

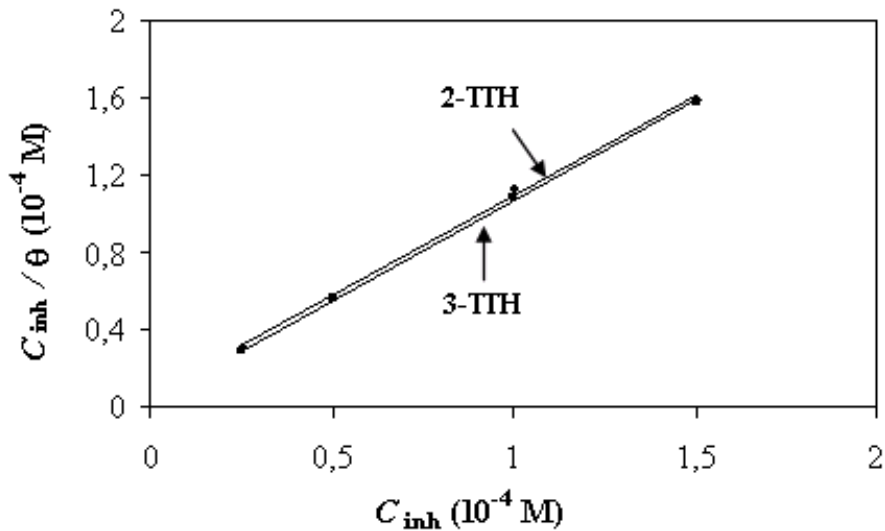


Figure. 1.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.

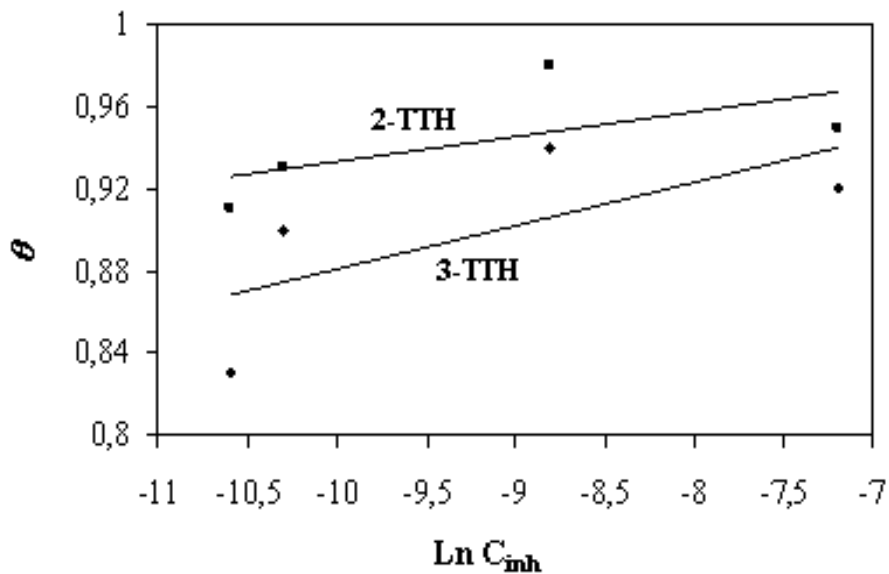


Figure 1.11. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.

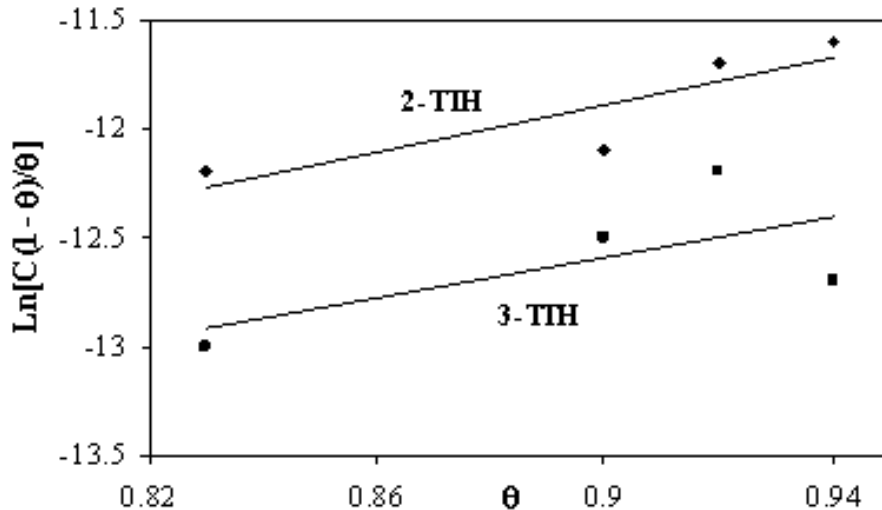


Figure 1.12. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-TTH et 3-TTH à 30°C.

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire pour le 2-TTH et le 3-TTH (figure 1.10), cela montre que l'adsorption du 2-TTH et 3-TTH sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'étude est détaillée pour le 2-TTH et le 3-TTH à différentes températures en milieu chlorhydrique, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques [2]. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (tableau 1.7). On constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées (tableau 1.7).

K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (1.16)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}) [54]. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température

permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH^0_{ads}). L'entropie standard d'adsorption (ΔS^0_{ads}) peut être donc calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad (1.17)$$

L'évolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure 1.13). Les données thermodynamiques obtenues pour les *n*-TTH, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau 1.7.

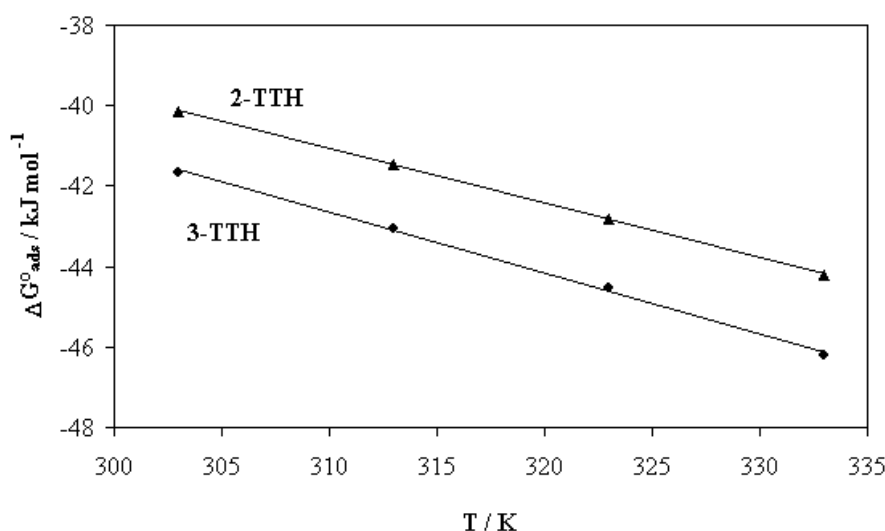


Figure 1.13. Variation de ΔG^0_{ads} en fonction de la température.

Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} , voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [55,58]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées sont plus négatives que -40 kJ mol^{-1} dans le cas des *n*-TTH, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique (tableau 1.7).

Tableau 1.7. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de 2-TTH et 3-TTH dans HCl 1M pour différentes températures

Température (°C)	K (M^{-1})	R^2	ΔG_{ads}^0 ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔH_{ads}^0 ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS_{ads}^0 ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
2-TTH					
30	150602	0,997	-40,138		
40	151057	0,998	-41,471	0,822	135,30
50	152207	0,999	-42,816		
60	155521	0,999	-44,201		
3-TTH					
30	275482	0,999	-41,659		
40	278551	0,999	-43,063	4,258	151,30
50	289017	0,999	-44,538		
60	321543	0,999	-46,212		

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) est attribué à la chimisorption [57], un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de ΔH_{ads}^0 sont égales à 0,822 et 4,258 $kJ\ mol^{-1}$ pour le 2-TTH et le 3-TTH, respectivement, indiquant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs de ΔS_{ads}^0 en présence de 2-TTH et de 3-TTH sont élevées et positives, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées [58]. La valeur de ΔH_{ads}^0 , plus élevée dans le cas du 3-TTH indique que ce dernier est plus adsorbé que le 2-TTH sur la surface métallique. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment. Cette différence d'efficacité entre le 2-TTH et le 3-TTH sera expliquée par les études théoriques.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}^0) peut être également déduite à partir de l'équation de Vant' Hoff :

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + constant \quad (1.18)$$

La figure 1.14 présente la variation du $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température avec une pente de $(-\Delta H_{ads}^0/R)$ et une ordonnée à l'origine de $(\Delta S_{ads}^0/R + \ln 1/55,5)$. Les valeurs de ΔH_{ads}^0 calculées à partir de l'équation de Vant' Hoff sont égales à 0,845 et à 4,071 kJ mol⁻¹ pour 2-TTH et 3-TTH, respectivement, confirmant le caractère endothermique de l'adsorption sur la surface métallique, et que ces molécules organiques sont chimisorbées sur la surface métallique. Les valeurs de ΔH_{ads}^0 obtenues par les deux méthodes sont en bon accord. En plus les valeurs de ΔS_{ads}^0 déduites sont, égales à 135,21 et à 150,93 J mol⁻¹ K⁻¹ pour le 2-TTH et le 3-TTH respectivement, et très proches de celles obtenues précédemment (tableau 1.7).

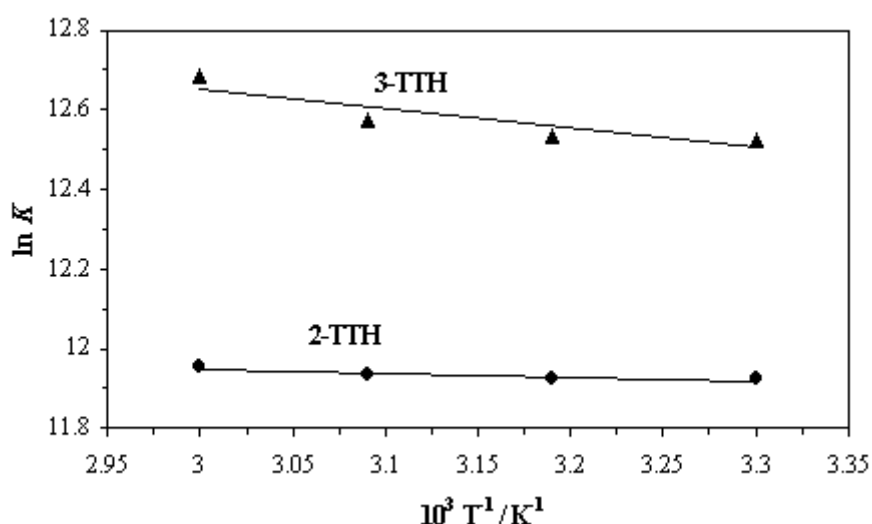


Figure 1.14. *Courbes de Vant' Hoff pour le système acier / n-TTH / HCl 1M.*

I.1.7. Analyse du film organique formé

I.1.7.1. Etude topographique par MEB

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage (JEOL 5300) afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier avant et après immersion dans le milieu corrosif. Pour l'observation à tension accélératrice de 20 kV, la surface étudiée est recouverte d'une mince couche d'or conductrice déposée sous vide. Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier avant immersion (figure 1.15. a), et après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M seul (figure 1.15. b) et avec addition de $1,5 \times 10^{-4}$ M de

2-TTH (1.16a) ou de $1,5 \times 10^{-4}$ M de 3-TTH (figure 1.16b). Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (figure 1.15a) et ceux traités (figures 1.15b et 1.16). L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence du composé organique.

En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M seul (figure 1.15b) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion uniforme en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de 2-TTH ou 3-TTH, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier immergé 24 h en milieu HCl 1M à 30°C en présence de 2-TTH et de 3-TTH (figure 1.16) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette (dans le cas du 3-TTH, figure 1.16b) traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.

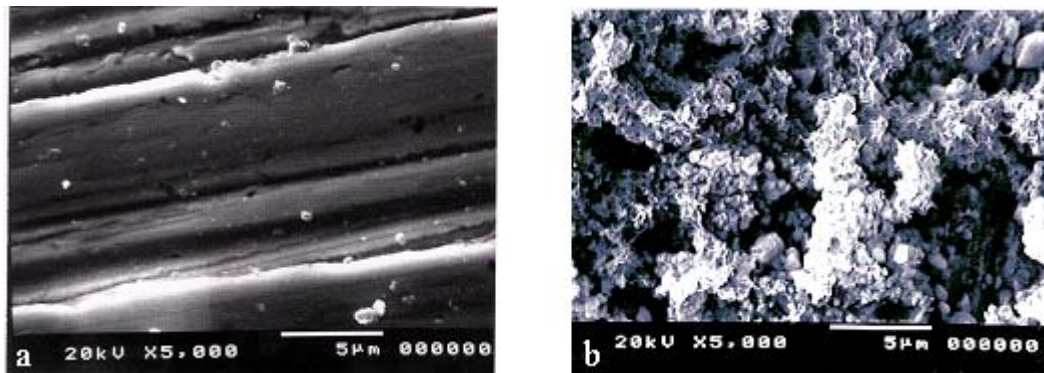


Figure 1.15. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier : (a) avant immersion et (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 30°C.

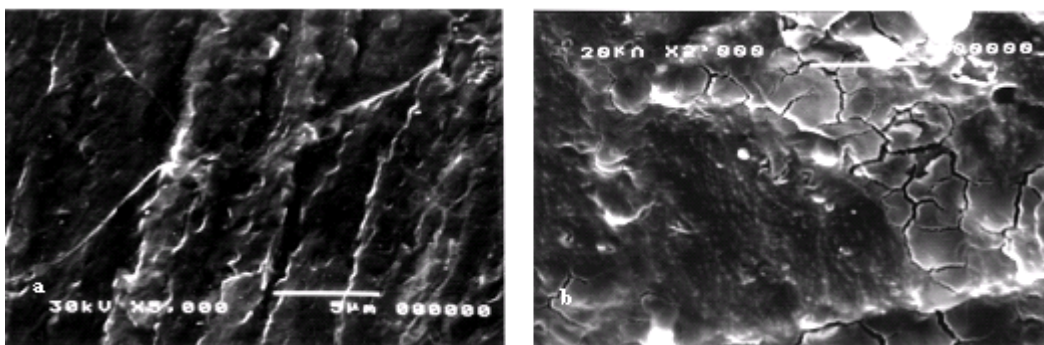


Figure 1.16. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M avec addition de : (a) $1,5 \times 10^{-4}$ M de 2-TTH et (b) $1,5 \times 10^{-4}$ M de 3-TTH.

Le phénomène d'adsorption modifie la composition chimique de la surface, qui diffère alors de celle de la masse. Les nouvelles propriétés de surface qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement du matériau face aux agressions chimiques. Ainsi les méthodes de caractérisation chimiques des surfaces (comme la spectroscopie des photoélectrons X) sont souvent indispensables pour étudier les processus de corrosion.

I.1.7.2. Analyse de surface par XPS

Donc, pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Les analyses ont été effectuées sur ESCALAB 220 XL Scientific Spectrometer, utilisant une source raie Al K α (1486.6 eV). La caractérisation par XPS a été réalisée d'une part sur les composés organiques purs (2-TTH et 3-TTH) et d'autre part sur l'électrode métallique traitée pour déterminer la composition chimique de la surface du film organique adsorbé. Les analyses ont été effectuées sur le 2-TTH et le 3-TTH purs pressés à 8 t sous forme de pastille (13 mm²) et sur le disque d'acier après 24 h d'immersion dans l'électrolyte (HCl 1M en présence de 1,5 $\times 10^{-4}$ M de 2-TTH ou de 3-TTH). Le temps d'immersion a été pris volontairement long pour s'assurer de la formation du film. La procédure suivie et le type de matériel utilisé sont détaillés dans la littérature [48]. La présence des thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur le signal caractéristique de l'atome de soufre S2p (figure 1.17). Les spectres XPS ont été obtenus pour la surface de l'acier immergée pendant 24 h dans HCl 1M en présence de 1,5 $\times 10^{-4}$ M de 2-TTH ou de 3-TTH. Dans un but comparatif, les spectres XPS des 2-TTH et 3-TTH purs (figure 1.18) ont également été obtenus.

Pour la surface exposée à l'acide chlorhydrique contenant 2-TTH, le large signal du soufre observé dans la gamme d'énergie de liaison de 161 à 172 eV, peut être attribué à plusieurs composants possédant des énergies de liaison différentes (figure 1.17). On a constaté que les pics S2p peuvent être déconvolués en six composants formés de trois doublets. Le premier pic déconvolué en 162,0 et 163,3 eV est attribué aux états d'oxydation du soufre. Le doublet à 164,6 et 165,9 eV, qui est caractéristique du thiophène et du thiadiazole (structure –S–), montre la présence de 2-TTH sur la surface de l'acier [59] et un doublet à 168,5 et 169,8 eV est dû à la présence des sulfates, SO₄²⁻ qui est dû à l'oxydation de S²⁻ suite au transfert ex situ [60].

Pour le 3-TTH, les mêmes pics sont observés: à 162,0 et à 163,3 eV pour les espèces sulfures, à 164,6 et à 165,9 eV pour la structure –S– et à 168,9 et à 170,2 eV pour les sulfates (figure 1.17). Dans ce dernier cas, on observe la présence de plus d'espèces oxydées sur la surface métallique.

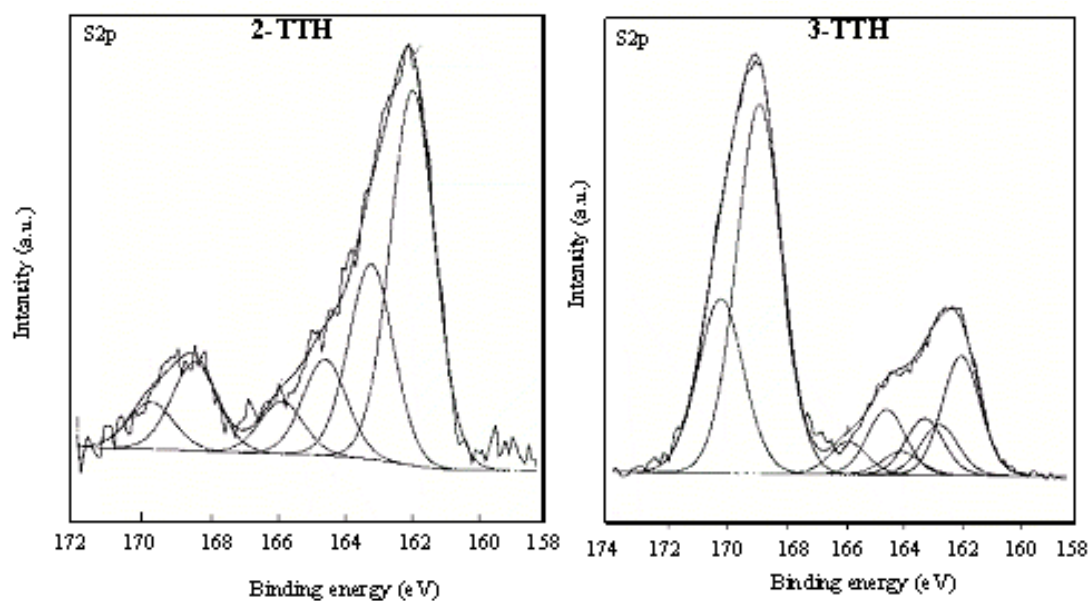


Figure 1.17. Spectre XPS de S2p pour la surface de l'acier immergé dans une solution de HCl 1M contenant $1,5 \times 10^{-4}$ M de n-TTH pendant 24 h à 30°C.

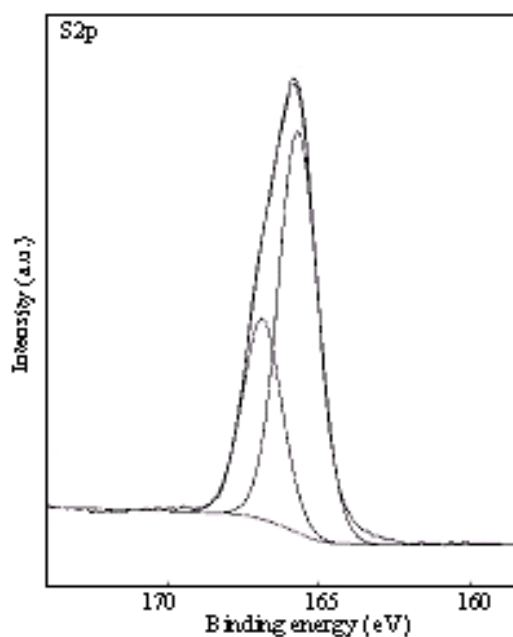


Figure 1.18. Spectre XPS de S2p pour n-TTH pur.

La figure 1.19 décrit les signaux du fer, révélant une modification de la surface de l'électrode, selon que l'acier est traité ou non. Le spectre XPS du fer de la surface de l'acier non traité présente un pic Fe2p très discernable vers 706,6 eV caractéristique de Fe⁰ (figure 1.19a) [61,62]. Pour la surface de l'acier couverte par les molécules des *n*-TTH chimisorbées (figure 1.19b), en plus du pic à 706,6 eV caractéristique du fer métallique, on observe les pics ; à 711 eV (Fe2p_{3/2}) et à 724 eV (Fe 2p_{1/2}) ; liés aux formes oxydées du fer (caractéristique de Fe³⁺), caractérisant ainsi les produits de corrosion formés à la surface [63,64]. L'augmentation du signal de Fe2p confirme l'adsorption et la formation du film inhibiteur sur la surface de l'acier.

Ces études XPS montrent que les *n*-TTH sont chimisorbés sur la surface de l'acier, que celle-ci est oxydée, et que l'inhibiteur organique est modifié. Le mécanisme d'adsorption des *n*-TTH est donc essentiellement basé sur un transfert de charges entre l'inhibiteur organique et la surface d'acier en milieu chlorhydrique. Et pour bien expliquer ce processus, nous avons réalisé une étude basée sur le calcul de la distribution de la densité électronique et les indices chimiques quantiques de la molécule organique, dans le but de trouver une corrélation entre l'activité inhibitrice des composés organiques étudiés et leurs structures moléculaires.

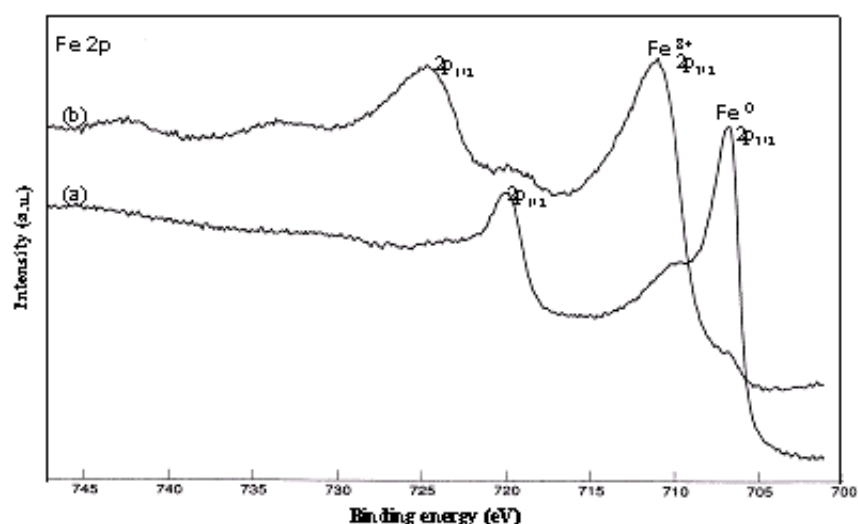


Figure 1.19. Spectre Fe2p pour a) l'acier avant immersion b) l'acier oxydée immergée dans une solution de HCl 1M contenant $1,5 \times 10^{-4}$ M de *n*-TTH pendant 24 h à 30°C.

I.2. Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion

I.2.1 Généralité

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corrélérer l'effet des substituants à l'efficacité inhibitrice des molécules organiques à base de pyridines [65,66], d'anilines [67], d'amines aliphatiques [68], de thiophènes [69], d'acides benzoïques [70], etc... Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [71,72] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammett qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné dans une structure aromatique.

Parmi les méthodes utilisées pour corrélérer les phénomènes observés avec la structure moléculaire, on trouve le QSAR (quantitative structure-activity relationships) [73].

La conception des molécules capables d'inhiber la corrosion des métaux peut être envisagée en utilisant le QSAR [74,75]. Deux différentes approches ont été utilisées pour le développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques [76]. La première est une approche empirique pour laquelle chaque groupe fonctionnel de la molécule inhibitrice contribue d'une façon unique, indépendante et additive à l'inhibition de la corrosion [77,78]. La deuxième approche est une approche semi-empirique. Les différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO (*highest occupied molecular orbital*) = l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, l'énergie LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire (μ), ...déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice. Le problème de la corrélation entre la structure des composés organiques et leur effet inhibiteur en utilisant le QSAR semi-empirique a fait l'objet de plusieurs investigations. L'application du QSAR dans l'étude de quelques inhibiteurs organiques de la corrosion des métaux en milieu acide a été reportée par Growcock et coll. [76,79], Abdul-Ahad et Al-Madfai [80], Dupin et coll. [81] et Lukovits et coll. [82,83]. Le travail de Growcock et coll. s'est basé sur les modèles de Hansch [84,85] et celui de Dupin et coll. était fondé sur un modèle linéaire proposé par Free et Wilson (group-contribution).

I.2.2. Le modèle utilisé

Les modèles linéaires ou non linéaires proposés dans la littérature pour l'étude de la corrélation entre l'efficacité inhibitrice des composés organiques et leurs structures moléculaires en utilisant le QSAR, ont été basés sur les isothermes d'adsorption [80,82,83]. L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de la gravimétrie ou l'intensité du courant de corrosion.

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques est essentiellement basé sur le processus de transfert de charges électroniques, il nous a donc semblé judicieux de faire appel à la résistance de transfert de charges (R_t) déterminée par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour trouver une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion.

Par conséquent, il nous a semblé intéressant de proposer un modèle linéaire basé sur la deuxième approche du QSAR, la méthode semi-empirique, qui relie le $1/R_t$ aux indices chimiques quantiques de la molécule, à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , le moment dipolaire μ et C_{inh} , la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif [86], soit:

$$1/R_{t,i} = \sum_j (A\mu_{,j} + B E_{HOMO,j} + C E_{LUMO,j}) C_{inh,i} \quad \text{“Linear Resistance” (LR)} \quad (1.19)$$

où A, B et C sont les coefficients des variables énergétiques de la molécule j. $C_{inh,i}$ correspond à la concentration de l'inhibiteur pour (i) essais. $1/R_{t,i}$ est l'inverse de la résistance de transfert de charges pour (i) expériences.

Tous les calculs théoriques sont effectués en utilisant la méthode AM1 [73] au niveau RHF (Restricted Hartree Fock) à l'aide du logiciel Spartran Plus (5,0) package pour PC (Irvine Inc.). Aucune contrainte n'est imposée pour l'optimisation de la géométrie.

I.2.3. Résultats

L'étude de la corrélation entre l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et la structure moléculaire des 2-TTH et 3-TTH est effectuée en utilisant le modèle proposé (LR), afin de déterminer l'effet de la position de l'atome de soufre dans le cycle thienyle sur le mécanisme d'inhibition pour les deux cas. L'inverse de la résistance de

transfert de charges ($1/R_t$) mesurée et calculée en utilisant le modèle LR, le moment dipolaire (μ), E_{HOMO} et E_{LUMO} pour le 2-TTH et le 3-TTH sont reportés dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8. Résistances de transfert de charges mesurées et calculées, et les indices chimiques quantiques calculés pour les 2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles

Inhibiteur	R_t mes. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1/R_t$ mes. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ⁻¹	C_{inh} (M)	μ (Debye)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE eV)	$1/R_t$ cal. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ⁻¹
2-TTH	95	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \times 10^{-4}$	1,56	-9,18	-1,92	-7,26	$0,62 \cdot 10^{-2}$
	158	$6,33 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-4}$	1,56	-9,18	-1,92	-7,26	$5,87 \cdot 10^{-3}$
	201	$4,97 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	1,56	-9,18	-1,92	-7,26	$5,23 \cdot 10^{-3}$
	254	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	1,56	-9,18	-1,92	-7,26	$4,55 \cdot 10^{-3}$
3-TTH	198	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-4}$	3,09	-9,10	-1,59	-7,51	$5,67 \cdot 10^{-3}$
	253	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-4}$	3,09	-9,10	-1,59	-7,51	$4,81 \cdot 10^{-3}$
	320	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	3,09	-9,10	-1,59	-7,51	$3,10 \cdot 10^{-3}$
	571	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	3,09	-9,10	-1,59	-7,51	$1,38 \cdot 10^{-3}$

L'équation de régression calculée est :

$$1/R_t = 0,00653 + (15,62 E_{\text{HOMO}} - 67,83 E_{\text{LUMO}}) C_{\text{inh}} \quad (1.20)$$

$N = 8 \quad R = 0,93 \quad F_{\text{obs}} = 18,68 \quad F_{(0,99)} = 7,59$

où R est le coefficient de régression, F est la valeur de l'indice de Fischer obtenue, et $F_{0,99}$ est la valeur du Fischer théorique pour une équation de régression à trois variables [87]. La validité de l'équation de régression est vérifiée à partir de la valeur du Fischer obtenue. La corrélation entre les valeurs de l'inverse de la résistance de transfert de charges ($1/R_t$) mesurées et calculées est présentée sur la figure 1.20.

Nous constatons qu'il a une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales de la résistance de transfert de charges et celles calculées à l'aide du modèle LR avec un coefficient de corrélation $R = 0,93$ et $F = 18,68$ qui montre que l'équation de régression obtenue est très significative [2].

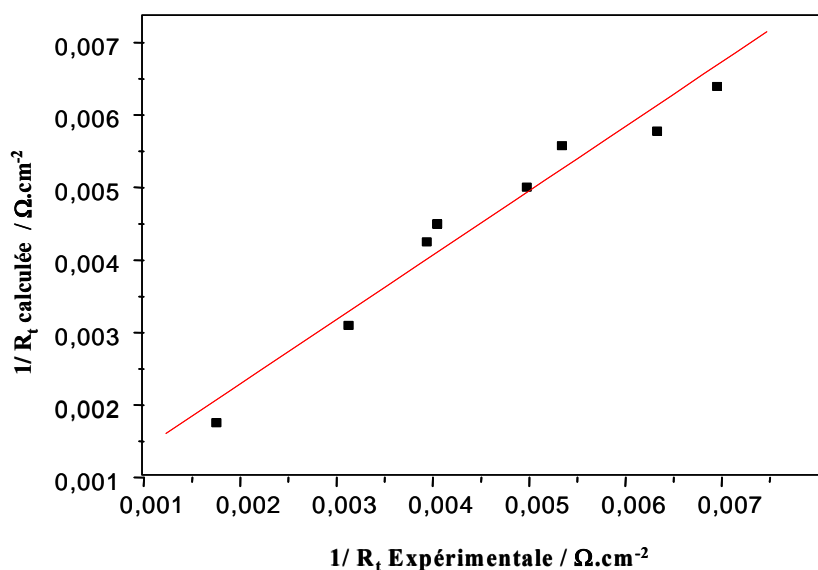


Figure 1.20. L'inverse de R_t calculée (équation 1.20) en fonction de l'inverse de R_t mesurée en milieu chlorhydrique pour les 2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles.

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [88,89]. Dans le même sens, l'augmentation du moment dipolaire se traduit par une activité inhibitrice élevée [89]. Cependant, une faible valeur de la E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons [83] et favorise l'adsorption de cette dernière. La différence, $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (band gap), qui est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule est négative, mais le coefficient de ΔE est positif (tableau 1.8). Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante.

L'analyse des paramètres quantiques, obtenus dans le cas des *n*-TTH, permet d'établir une corrélation directe seulement entre les valeurs de E_{HOMO} , celles du moment dipolaire (μ) et le pouvoir inhibiteur des thienylthiadiazoles. En effet, le 3-TTH possède des valeurs élevées de E_{HOMO} et du moment dipolaire μ (tableau 1.8), justifiant ainsi la différence d'efficacité inhibitrice entre les deux thiadiazoles.

La répartition de la densité HOMO et LUMO de ces deux composés est représentée sur la figure 1.21.

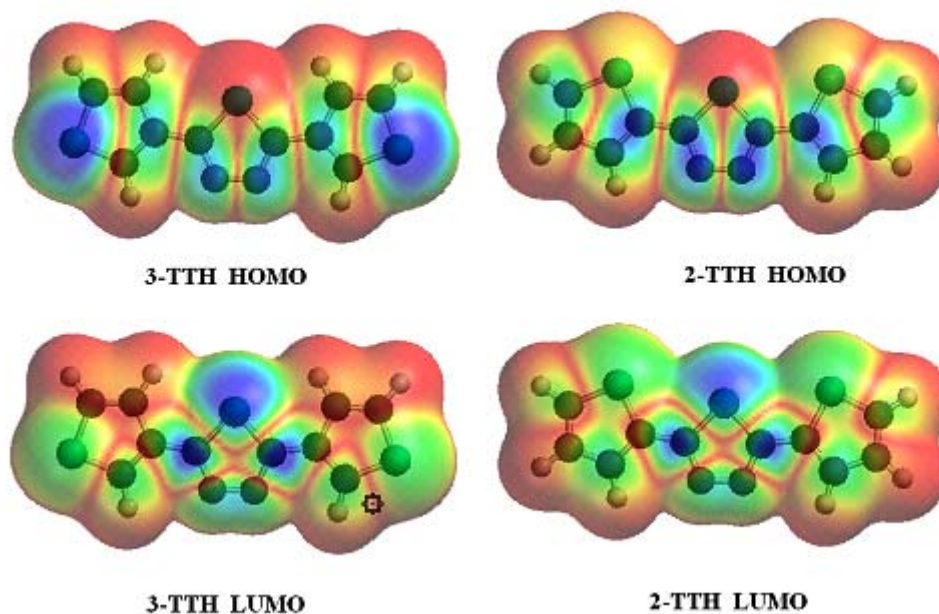


Figure 1.21. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 2-TTH et 3-TTH.

Les calculs de stabilité des différentes conformations des molécules 2-TTH et 3-TTH montrent que la conformation **1A** est la plus stable pour la molécule 2-TTH (figure 1.22). La conformation **3A** est moins stable de 2 kcal mol⁻¹. La conformation intermédiaire **2A** est moins stable de 1 kcal mol⁻¹, cette différence de stabilité est probablement due aux répulsions électroniques entre les orbitales *sp*² du soufre, du cycle thiadiazole et des cycles thienyles, plus volumineuses que les orbitales *sp*² de l'azote. Pour la molécule 3-TTH, la conformation **2B** est légèrement moins stable que la conformation **1B**.

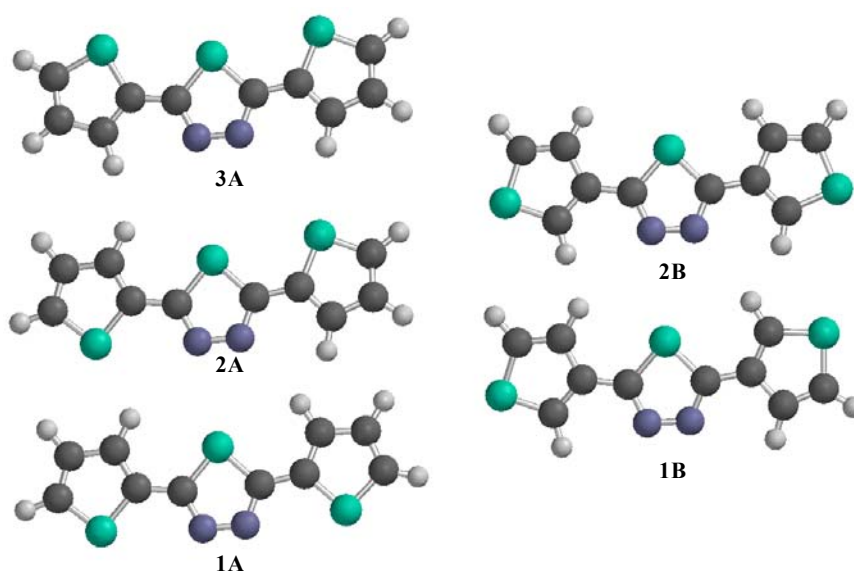


Figure 1.22. Différentes conformations de 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**1A**, **2A** et **3A**)° et de 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**1B** et **2B**).

L'analyse de la figure 1.21 permet de constater que la densité LUMO est principalement localisée sur l'atome de soufre du cycle thiadiazole avec une densité plus élevée pour la molécule 3-TTH. La différence principale entre ces deux molécules est la répartition de la densité HOMO qui est localisée seulement sur l'atome de soufre du cycle thienyle dans le cas de la molécule 2-TTH, tandis que pour le 3-TTH elle est distribuée tout au long du cycle thiadiazole ; cette distribution de la densité HOMO assure une forte chimisorption du 3-TTH.

I.3. Influence de la nature du milieu corrosif

Plusieurs paramètres « extérieurs » au système électrochimique, mais propres à la conduite des mesures paraissent susceptibles d'influencer considérablement les propriétés inhibitrices d'un composé organique. Parmi ces paramètres, on trouve la nature de l'acide.

Nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique en utilisant les composés hétérocycliques, le 2-TTH et le 3-TTH. L'évaluation du pouvoir inhibiteur des thienylthiadiazoles a été réalisée à l'aide de la gravimétrie et des techniques électrochimiques. Une comparaison de l'activité inhibitrice de ces molécules dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M a été effectuée.

La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide sulfurique (96%) en utilisant de l'eau bidistillée. La gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de $0,25 \times 10^{-4}$ M à $1,5 \times 10^{-4}$ M.

I.3.1. Evaluation des propriétés inhibitrices des thienylthiadiazoles en milieu sulfurique normal

La perte de poids des échantillons d'acier de même composition chimique que celle utilisée en milieu chlorhydrique, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C.

Le tableau 1.9 donne les efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH dans H₂SO₄ 0,5M. L'accroissement de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif est observé pour les deux composés. En comparant ces résultats avec ceux obtenus en milieu chlorhydrique, nous pouvons remarquer que les performances des deux

inhibiteurs sont légèrement meilleures en milieu HCl 1M que dans H₂SO₄ 0,5M (tableaux 1.1 et 1.9) et que le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH à 30°C sont illustrées par la figure 1.23. Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}) et les efficacités inhibitrices $E(\%)$ sont données dans le tableau 1.9.

Tableau 1.9. Paramètres de corrosion obtenus par perte de poids, courbes de polarisation et SIE pour l'acier dans H₂SO₄ sans et avec addition de *n*-TTH à 30°C

Conc. Inhibiteur (10 ⁻⁴ M)	Perte de poids		Courbes de polarisation			SIE	
	\bar{W} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E (%)	I_{corr} (μA cm ⁻²)	E (%)	R_t (Ω cm ²)	C_{dl} (μF cm ⁻²)	E (%)
Blanc	6,94	—	1540	—	9	1482	—
2-TTH							
0,25	1,92	72,3	639	58,5	29	571	69,0
0,5	1,71	75,4	480	68,8	42	507	78,6
1,0	0,90	87,0	365	76,3	65	363	86,2
1,5	0,62	91,1	230	85,1	92	192	90,2
3-TTH							
0,25	0,83	88,0	269	82,5	90	182	90,0
0,5	0,69	90,1	253	83,6	122	157	92,6
1,0	0,48	93,1	236	84,7	153	129	94,1
1,5	0,34	95,1	192	87,5	162	123	94,4

L'analyse des courbes de polarisation cathodiques montre que l'addition des thienylthiadiazoles diminue les courants partiels cathodiques. Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques (b_c) varient légèrement par rapport au témoin (H₂SO₄ 0,5 M). Ceci indique que ces composés agissent seulement par simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène. Dans le domaine anodique, l'action du 2-TTH et du 3-TTH se traduit aussi par une légère diminution des courants partiels anodiques. Ce résultat indique que le 2-TTH et le 3-TTH ont un effet cathodique et anodique, ce qui peut nous laisser penser que le 2-TTH et le 3-TTH peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes.

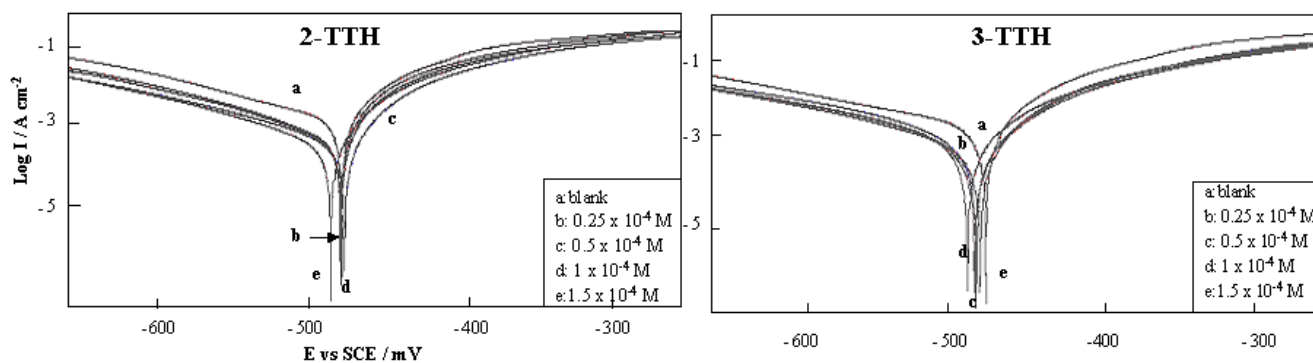


Figure 1.23. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5M contenant différentes concentrations de *n*-TTH.

L'examen du tableau 1.9 permet de conclure que les valeurs I_{corr} de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M avec inhibiteur sont inférieures à celles trouvées sans inhibiteur (blanc). On note que l'addition du 2-TTH et du 3-TTH au milieu corrosif étudié conduit à une baisse de densité de courant de corrosion. $E(\%)$ de 2-TTH et de 3-TTH augmente avec la concentration. Comme par mesure de perte de poids, la détermination de l'efficacité inhibitrice des *n*-TTH examinés, par extrapolation de Tafel, permet de classer le 3-TTH comme l'inhibiteur le plus efficace en milieu H_2SO_4 0,5M.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en milieu chlorhydrique révèle que les performances des deux inhibiteurs sont meilleures en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0,5M et que le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides.

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique en présence des thienylthiadiazoles a été également effectuée par S.I.E. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu H_2SO_4 0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (figure 1.24). Les tailles des boucles capacitives, déphasées par rapport à l'axe des réels, augmentent avec une concentration croissante en inhibiteur (2-TTH et 3-TTH). Ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [90]. Les paramètres impédancemétriques sont donnés dans le tableau 1.9. Les valeurs de R_t , déterminées à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur très satisfaisant surtout en présence de 3-TTH. Nous pouvons constater, aussi, que plus la concentration en *n*-TTH croît, plus les valeurs de la C_{dl}

tendent à diminuer. Cette diminution de C_{dl} est due probablement à l'adsorption de *n*-TTH à la surface métallique [25].

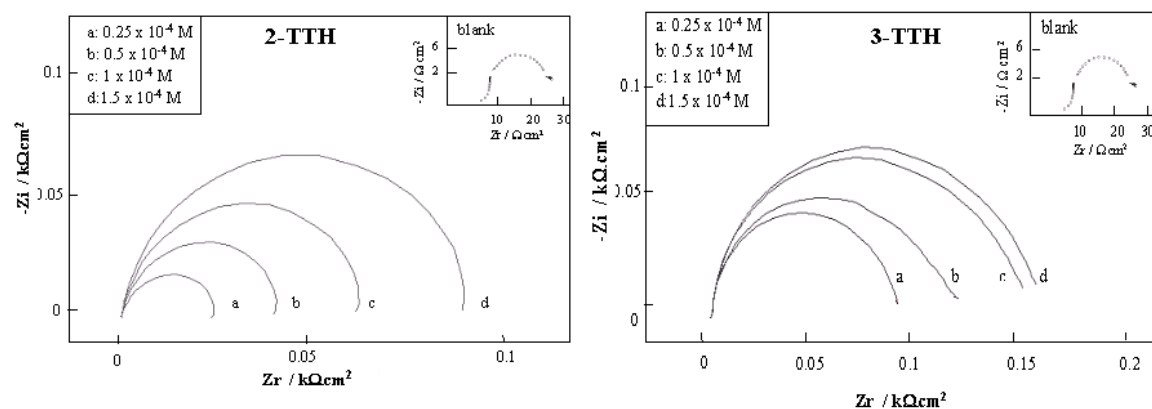


Figure 1.24. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5M contenant différentes concentrations de *n*-TTH.

Ainsi, les résultats obtenus par les trois méthodes confirment que le 2-TTH et le 3-TTH sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0,5M. Cela est dû probablement au pouvoir élevé d'adsorption des ions Cl^- par rapport aux ions sulfates SO_4^{2-} , et par conséquent une grande influence électrostatique sur l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, ceci explique le pouvoir inhibiteur important du 2-TTH et du 3-TTH en milieu acide chlorhydrique [91]. Notons que le 3-TTH est l'inhibiteur de corrosion de l'acier le plus efficace dans les deux milieux (HCl 1M et H_2SO_4 0,5M). En effet, l'aptitude de la molécule à se chimisorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de soufre sur le substituant thienyle.

1.3.2. Adsorption et formation d'un film organique protecteur

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier a été réalisée par MEB. L'analyse des images à électrons secondaires des surfaces d'acier après 24 heures d'immersion à 30°C dans H_2SO_4 0,5M en présence de $1,5 \times 10^{-4}$ M de 2-TTH ou de 3-TTH (figure 1.25) montre clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion de l'acier dans la solution corrosive.

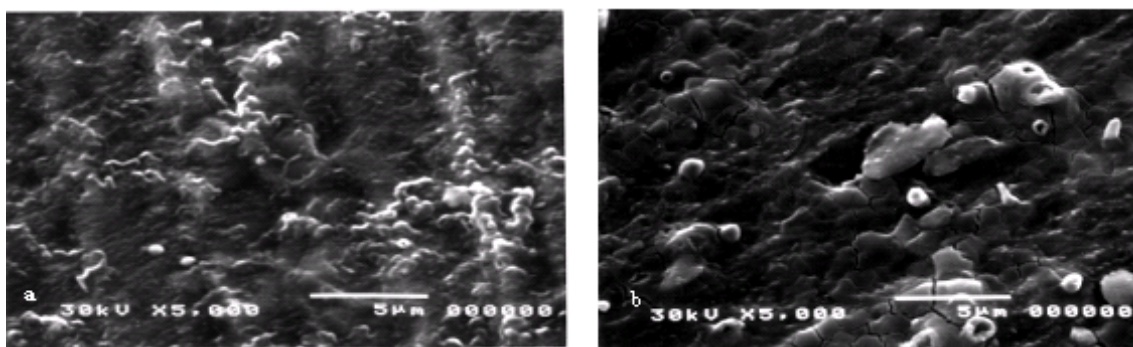


Figure 1.25. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans H_2SO_4 0,5 M avec addition de : (a) $1,5 \times 10^{-4}$ M de 2-TTH et (b) $1,5 \times 10^{-4}$ M de 3-TTH

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-TTH et du 3-TTH sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure 1.26).

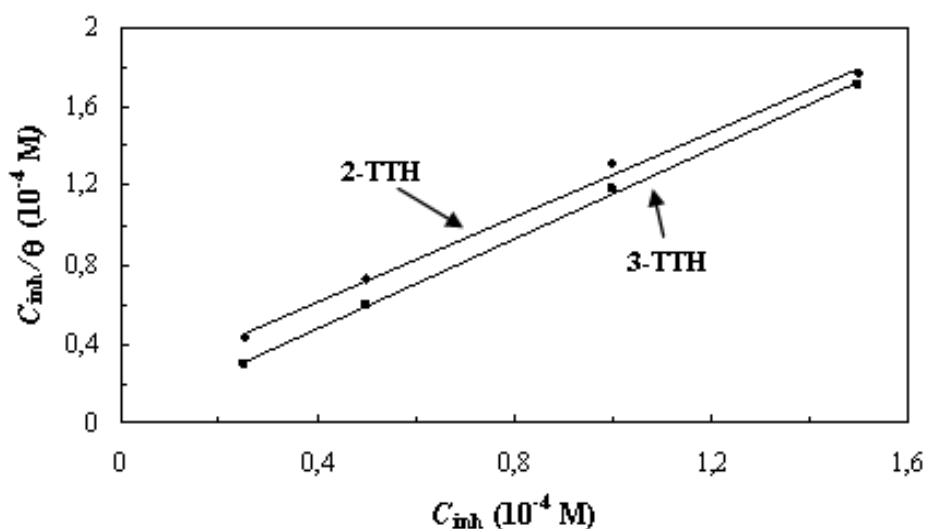


Figure 1.26. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M contenant différentes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH.

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) des thienylthiadiazoles en milieu sulfurique peuvent être donc calculées en utilisant l'équation 1.16. Les valeurs trouvées sont $-37,56$ et $-40,76$ kJ mol^{-1} respectivement pour 2-TTH et 3-TTH, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique et que le 3-TTH est également plus

efficace en milieu sulfurique que le 2-TTH [92]. Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [93]. La comparaison des valeurs de ΔG_{ads}^0 trouvées en milieu chlorhydrique à 30°C (tableau 1.7) avec celles obtenues en milieu sulfurique confirme les résultats obtenus précédemment. En effet, le 2-TTH et le 3-TTH sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5M.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier peut être de type électrostatique ou chimique. Un inhibiteur agissant par adsorption électrostatique pourra être facilement éliminé par lavage énergétique de la surface, élévation de la température, ce qui n'est pas le cas des thiadiazoles qui restent accrochés à la surface métallique même après lavage, ce qui est montré par MEB. Afin de valider ce résultat, des analyses XPS ont été réalisées sur des électrodes respectivement traitées dans une solution d'acide sulfurique normal sans et avec addition des *n*-TTH.

La caractérisation par XPS est effectuée pour le 2-TTH et le 3-TTH purs et sur le l'électrode d'acier immergé pendant 24 h dans H₂SO₄ 0,5 M en présence de $1,5 \times 10^{-4}$ M de *n*-TTH (*n* = 2 ou 3). La présence des thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur le signal caractéristique de l'atome du soufre S2p (figure 1.27). En milieu sulfurique, les mêmes pics sont observés pour la surface exposée à 2-TTH et à 3-TTH (figure 1.28), avec un pic de SO₄²⁻ plus intense dans le cas du milieu sulfurique qu'en milieu chlorhydrique, cela est dû probablement, d'une part à l'oxydation de S²⁻ et d'autre part à l'adsorption des ions SO₄²⁻ issus de l'électrolyte (H₂SO₄).

Ces études XPS montrent que les *n*-TTH sont chimisorbés sur la surface de l'acier en milieu sulfurique, que celle-ci est oxydée, et que les inhibiteurs organiques sont modifiés. Donc, le mécanisme d'adsorption des *n*-TTH est essentiellement basé sur un transfert de charges entre l'inhibiteur organique et la surface d'acier en milieu H₂SO₄.

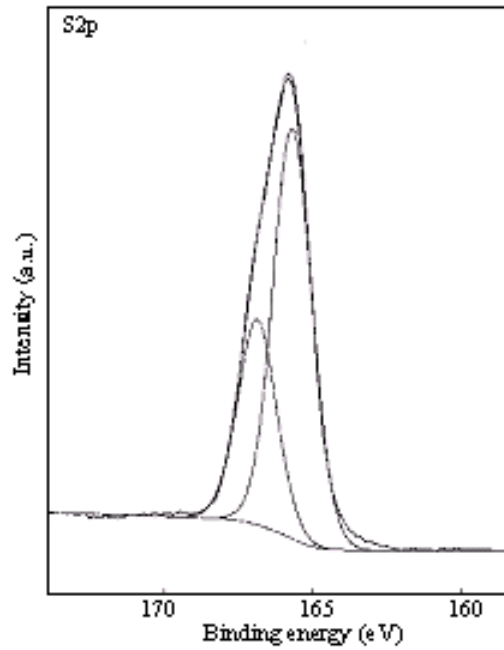


Figure 1.27. Spectre XPS de S2p pour n-TTH pur.

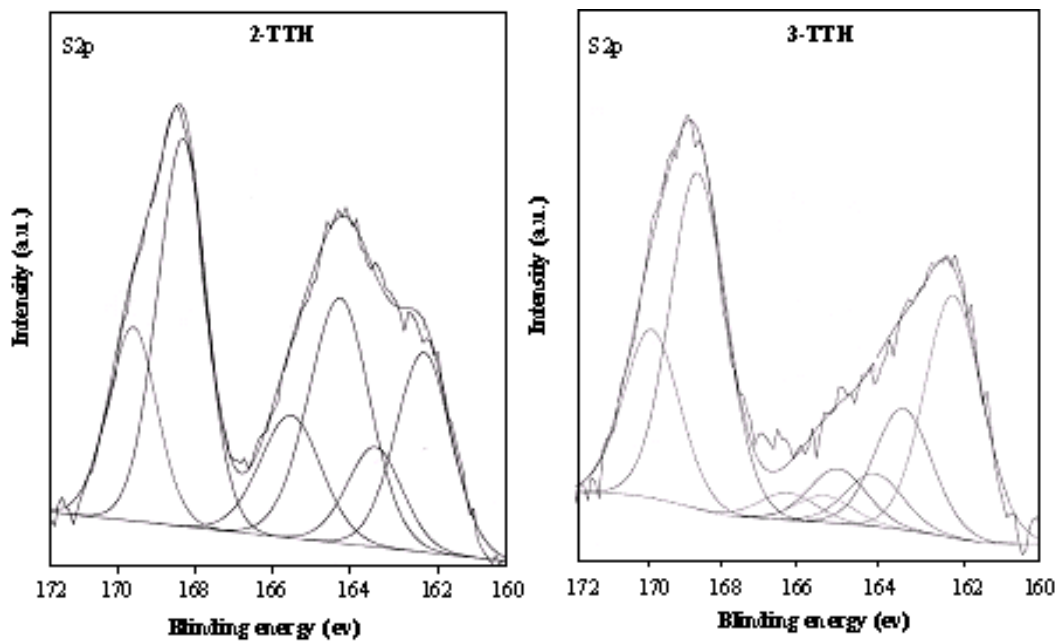


Figure 1.28. Spectre XPS de S2p pour la surface de l'acier exposée à la solution ($1,5 \times 10^{-4}$ M de n-TTH dans H_2SO_4 0,5M) pendant 24 h à 30°C.

I.4. Viabilité Cellulaire

Un inhibiteur de corrosion doit certes, protéger le métal contre la corrosion dans un milieu corrosif donné mais aussi être compatible avec les normes de non-toxicité. Dans cette optique, il nous a paru intéressant de déterminer le potentiel de toxicité des thienylthiadiazoles, à savoir le 2-TTH et le 3-TTH, en réalisant des tests de cytotoxicité à l'aide de la méthode du clonage des cellules *L132*.

I.4.1. Taux de survie

Les tests de cytotoxicité ont été effectués au Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Lille. Ces tests pratiqués permettent la détermination de la viabilité cellulaire par la méthode du clonage des cellules *L132* exposées à différentes concentrations de *n*-TTH [94,95]. Ce test spécifique permet de déterminer la concentration d'une substance toxique qui tue 50% des cellules exposées: concentration létale 50% ou LC50. Les résultats sont spécifiques de la cytotoxicité du produit testé. Chaque cellule qui s'est déposée au fond de la boîte de Pétri est à l'origine de la formation d'un clone ; colonie de cellules filles et petites-filles qui restent agglutinées par chimiotactisme. Ce sont les clones, adhérents au fond de la boîte, qui sont dénombrés et rapportés au nombre de cellules initialement introduites.

Le nombre de cellules déposé doit être suffisant pour obtenir environ 100 colonies par boîte. Les cellules sont incubées pendant 12 jours dans une atmosphère de 10 % en CO₂. Ces cellules sont exposées à des concentrations croissantes: 25 à 400 µg ml⁻¹ de 2-TTH et 3-TTH et de 5 à 80 µg ml⁻¹ pour la poudre de nickel (*le nickel très toxique pris comme référence*) [96]. Le milieu de culture n'est pas changé durant l'incubation. A la fin de l'essai, les clones sont fixés au Cristal Violet puis dénombrés.

I.4.2. Système de culture

Les cellules *L132* utilisées pour ce test sont des cellules épithéliales pulmonaires embryonnaires humaines (ATCC, CCL5) maintenues en survie par des repiquages réguliers dans du MEM (Milieu Eagles Modifié) N°0011 (Eurobio) supplémenté avec 10 % de sérum de veau foetal (SVF). Elles sont très sensibles aux substances toxiques et réagissent avec une reproductibilité très constante.

I.4.3. Résultat

Les cellules sont exposées à de très fortes concentrations de 2-TTH et de 3-TTH simulant des conditions très défavorables d'expérimentation. Le taux de survie pour la plus forte concentration ($400 \mu\text{g ml}^{-1}$) est de $90 \pm 9 \%$ et de 56 ± 11 pour le 2-TTH et le 3-TTH respectivement (figure 1.29), donc les *n*-TTH sont considérés comme des substances non toxiques par rapport au nickel dont la LC50 est établie à $25 \mu\text{g ml}^{-1}$ [14]. En effet, nous pouvons constater sur la micrographie d'une colonie de cellule L132 après 12 jours d'incubation en présence de 2-TTH que les cellules ont pu survivre et proliférer, ce qui confirme que le 2-TTH est une substance non toxique (figure 1.30).

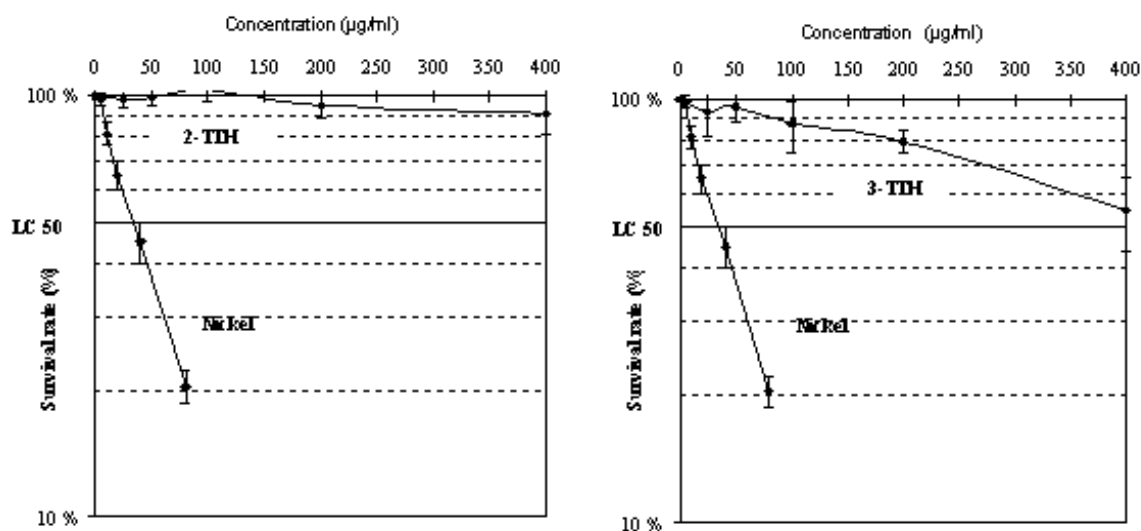


Figure 1.29. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de la poudre de *n*-TTH et de nickel (référence).

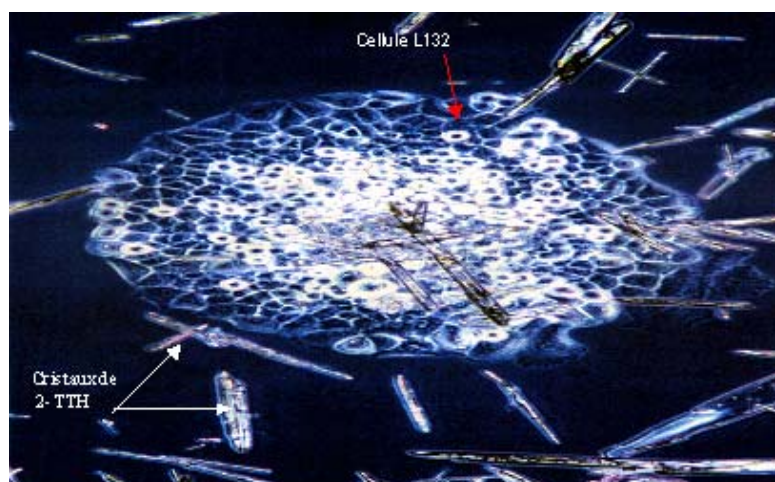


Figure 1.30. Micrographie d'une colonie de cellules L132 en présence de 2-TTH après 12 jours d'incubation.

A titre comparatif, nous avons réalisé également le test de cytotoxicité sur le tétraoxychromate de zinc (ZnCrO_4), très utilisé jusqu'à présent comme pigment anticorrosion dans de nombreuses peintures. La LC_{50} pour le ZnCrO_4 est établie à $0,2 \mu\text{g ml}^{-1}$ [14], traduisant le caractère toxique de ce pigment (Figure 1.31). En effet, il présente un caractère cancérigène dû à la présence du chrome VI : cette toxicité limite son utilisation malgré son excellent pouvoir protecteur contre la corrosion des métaux.

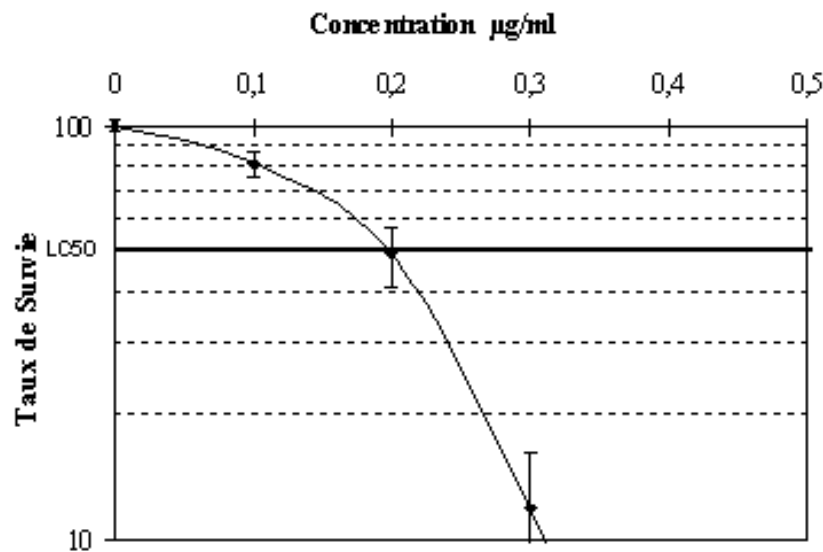


Figure 1.31. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de la poudre de ZnCrO_4 .

I.5. Conclusion

Les thienylthiadiazoles sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, même à très basses concentrations. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0,5M et le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides étudiés. Les courbes de polarisation montrent que le 2-TTH et 3-TTH sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues pour 2-TTH et 3-TTH montrent que ces derniers sont chimisorbés sur la surface d'acier. L'étude de la morphologie de la surface métallique par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. L'adsorption des

thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux acides. L'analyse XPS montre que les thienylthiadiazoles sont chimisorbés sur le métal, que celui-ci est oxydé et l'inhibiteur est réduit, donc le mécanisme d'adsorption est basé essentiellement sur un transfert de charges. En utilisant le QSAR basé sur l'approche semi-empirique, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des thienylthiadiazoles étudiés et leur pouvoir inhibiteur. En effet, l'aptitude de la molécule à se chimisorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de soufre dans le cycle thienyle. Les thienylthiadiazoles (2-TTH et 3-TTH) peuvent être considérés comme des substances non toxiques.

Bibliographie

- [1] G. Mazzone, G. Puglisi, F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [2] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **47**, 485 (2005).
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
- [4] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques, Corrosion*, 35 (1988).
- [5] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **22**, 611 (1982).
- [6] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 732 (1961).
- [7] R.J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1457 (1972).
- [8] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3428 (1992).
- [9] D.R. MacFarlane, S.I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2240 (1986).
- [10] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, **41**, 829 (1999).
- [11] J.O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).
- [12] E.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 124 (1965).
- [13] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) p. 553.
- [14] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).
- [15] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **44**, 2271 (2002).
- [16] F. Bentiss, M. Lagrenée, B. Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, *Corrosion*, **58**, 399 (2002).
- [17] T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshoku Gijutsu, J. Japan Soc. Corros. Engng.*, **27**, 573 (1978).
- [18] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, *Corrosion*, **37**, 301 (1982).
- [19] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, 1991.
- [20] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2310 (1989).
- [21] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **42**, 605 (1997).
- [22] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, *Langmuir*, **12**, 1083 (1996).
- [23] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta*, **35**, 1493 (1990).
- [24] F. Mansfeld, *Corrosion*, **36**, 301 (1981).
- [25] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1478 (1995).
- [26] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 8th Edition., McGraw-Hill, New York, (1973) p. 148.
- [27] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, *Corros. Sci.*, **46**, 1333 (2004).
- [28] A.H. Mehaute, G. Greppey, *Solid State Ionics*, **17**, 910 (1989).
- [29] G. Reinhard, U. Rammert, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 831.
- [30] G.B. Hunt, A.K. Holiday, *Organic Chemistry*, Butterworth, London, (1981) p. 229.
- [31] E. Yeager, A. J. Salikind, *Techniques of Electrochemistry*, Wiley Interscience, **1**, 105 (1972).
- [32] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, **52**, 200 (1998).
- [33] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, **55**, 131 (1998).
- [34] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, **46**, 2421 (2004).
- [35] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, **45**, 33 (2003).

- [36] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, **249**, 375 (2005).
- [37] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 373 (2002).
- [38] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1990, p. 330.
- [39] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, (1960) p. 196.
- [40] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemany, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, **51**, 1076 (2005).
- [41] E. Khamis, *Corrosion*, **6**, 46 (1990).
- [42] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, **24**, 702 (1973).
- [43] D.D.N. Singh, R.S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, **14**, 235 (1979).
- [44] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [45] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **47**, 2915 (2005).
- [46] L.O. Riggs Jr., T.J. Hurd, *Corrosion*, **23**, 252 (1967).
- [47] G.M. Schmid, H.J. Huang, *Corros. Sci.*, **20**, 1041 (1980).
- [48] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 194 (2000).
- [49] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **185**, 197 (2002).
- [50] J.O'M. Bochrus, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1977) p. 1267.
- [51] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, 1988.
- [52] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **199**, 83 (2002).
- [53] S. Bilgiç, N. Çaliskan, *Appl. Surf. Sci.*, **152**, 107 (1999).
- [54] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
- [55] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- [56] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, **47**, 677 (1991).
- [57] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1751 (1999).
- [58] G. Banerjee, S.N. Malhotra, *Corrosion*, **48**, 10 (1992).
- [59] R. Riga, J.J. Verbist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1545 (1983).
- [60] A. Olsson, P. Agrawal, M. Frey, D. Landolt, *Corros. Sci.*, **42**, 1211 (2000).
- [61] R. Devaux, D. Vouagner, A.M. De Becdelievre, C. Duret-Thual, *Corros. Sci.*, **36**, 171 (1994).
- [62] V. Di Castro, S. Ciampi, *Surf. Sci.*, **331**, 294 (1995).
- [63] T.L. Barr, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1801 (1978).
- [64] A.S. Lima, A. Atrens, *Appl. Phys.*, **51**, 411 (1990).
- [65] V.P. Grigoev, V.V. Eklilil, *Prot. Met.*, **4**, 23 (1968).
- [66] J. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.*, **11**, 223 (1971).
- [67] J. Vosta, J. Eliasek, P. Knizek, *Corrosion*, **32**, 183 (1976).
- [68] B.M. Larkin, I.L. Rosenfeld, *Prot. Met.*, **12**, 235 (1976).
- [69] Z.S. Smialowska, M. Kaminski, *Corros. Sci.*, **13**, 1 (1973).
- [70] A. Akimaya, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 999 (1970).
- [71] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1966).

- [72] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1012 (1967).
- [73] C. Hansch, A. Leo, *Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*, American Chemical Society, Washington, DC 1995.
- [74] W.R.Purcell, G.E. Bass, J.M. Clayton, *Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity*, John Willey & Sons, New York, (1973) p. 120.
- [75] T. Ban, T. Fujita, *J. Med. Chem.*, **12**, 353 (1969).
- [76] F.B. Growcock, *Corrosion*, **45**, 1003 (1989).
- [77] S.M. Free, J.W. Wilson, *J. Med. Chem.*, **7**, 395 (1964).
- [78] P. Dupin, A. de Savignac, A. Lattes, *Werkst. Korros.*, **33**, 203 (1982).
- [79] F.B. Growcock, W.W. Frenier, P.A. Andreozzi, *Corrosion*, **45**, 1007 (1989).
- [80] P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al Madfai, *Corrosion*, **45**, 978 (1989).
- [81] P. Dupin, D.A. Vilovia-Vera, A. de Savignac, A. Lattes, et P. Haicour, Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1980, p.301.
- [82] I. Lukovits, E. Kálmán, G. Pálinkás, *Corrosion*, **51**, 201 (1995).
- [83] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, **53**, 915 (1997).
- [84] C. Hansch, T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1616 (1964).
- [85] C. Hansch, *Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A.*, **33**, 348 (1968).
- [86] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **45**, 371 (2003).
- [87] G.W. Snedecor, W.G. Cochran, *Statistical Methods*, Ames, IA: Iowa State University Press, (1972) p. 117.
- [88] I. Lukovits, E. Kálmán, I. Bakó, I. Felhosi, J. Telegdi, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 10, 1995, p. 543.
- [89] L.M. Rodríguez-Valdez, A. Martínez-Villafañe, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **716**, 61 (2005).
- [90] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher, *Corrosion*, **37**, 262 (1981).
- [91] J.O'.M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2237 (1991).
- [92] Z. Szlarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **18**, 557 (1978).
- [93] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, *Mat. Lett.*, **60**,1901, (2006).
- [94] T.T. Puck, P. Marcus, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **41**, 432 (1955).
- [95] M.E. Frazier, T.K. Andrews, *In vitro clonal growth assay for evaluating toxicity of metal salts*, In: *Trace Metals in Health and Disease*, (Ed. N. Kharasch) Raven Press, New York, (1979) p. 71.
- [96] J.C. Hornez, A. Lefèvre, D. Joly, H.F. Hildebrand, *Biomol. Eng.*, **19**, 103 (2002).

Chapitre II: L'effet synergétique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les thiadiazoles

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition des halogénures dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie. L'utilisation des halogénures a été reconnue pour la première fois par Walpert [1] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. De nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tels que Iofa [2], Putilova [3], Ammar [4], Shimura [5], Hackerman [6-9], Conway [10], Kolotykin [11], Schmid [12],... Depuis, nous avons recensé plus de 300 articles comprenant plusieurs brevets traitant l'étude de la synergie dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide (*source SciFinder Scholar, ACS*).

Dans ce chapitre, l'évaluation du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier de 2,5-bis(4-méthoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole (figure 2.1) a montré que ce dernier est plus efficace en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique. Cette différence d'efficacité inhibitrice a été expliquée par le fait que l'ion chlorure a une plus grande tendance à s'adsorber que les ions sulfates [13]. Afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice de 4-MTH en milieu sulfurique, l'addition d'ions fortement adsorbés tels que I^- , Br^- et Cl^- sera étudiée.

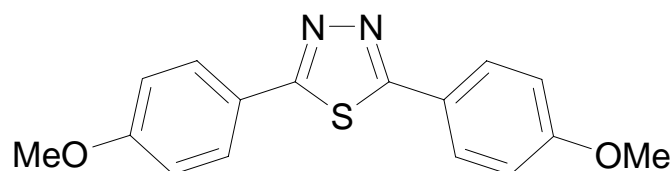


Figure 2.1. Structure moléculaire de 2,5-bis(4-méthoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH).

II.1. Comparaison des propriétés inhibitrices du 4-MTH en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M

L'étude de l'action inhibitrice du 4-MTH sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5M à 30°C, est réalisée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 24 heures. Le tableau 2.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) pour différentes concentrations de 4-MTH dans les deux milieux acides. Ainsi, l'addition de 4-MTH aux milieux corrosifs s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée. En effet, $E(\%)$ du thiadiazole étudié augmente avec l'accroissement de sa concentration dans les deux milieux acides et atteint une valeur maximale de 97,8 % en présence de $1,5 \times 10^{-4}$ M de 4-MTH en milieu chlorhydrique molaire. En revanche, en présence de la même concentration en inhibiteur en milieu sulfurique normal, le pourcentage du pouvoir inhibiteur de 4-MTH ne dépasse pas 76,5%. Cette différence d'efficacité est généralement attribuée à la forte tendance d'adsorption des ions chlorure (Cl^-) comparé aux ions sulfate (SO_4^{2-}) [14,15].

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique, particulièrement en milieu sulfurique [15,16]. Dans cette optique, l'étude de la résistance à la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M, par 4-MTH en présence de sels d'halogénure, notamment l'iodure de potassium (KI), a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques.

Tableau 2.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de 4-MTH à 30°C

Milieu corrosif	Concentration (10 ⁻⁴ M)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E (%)
HCl 1M	0	5,38	—
	0,25	0,35	93,5
	0,5	0,32	94,1
	1,0	0,25	95,4
	1,5	0,11	98,0
H₂SO₄ 0,5M	0	6,94	—
	0,25	4,41	36,5
	0,5	2,73	60,7
	1,0	2,16	68,9
	1,5	1,63	76,5

II.2. Etude de l'effet de synergie

II.2.1. Influence du 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole

L'effet de 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal a été également étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures ont été conduites après 24 h d'immersion à 30°C. Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice de différentes concentrations du 4-MTH sont donnés dans le tableau 2.2.

La S.I.E. confirme et complète les résultats obtenus par gravimétrie. En effet, nous constatons que la résistance de transfert de charges (R_t) augmente avec l'addition de 4-MTH dans le milieu corrosif, tandis que la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue avec l'augmentation de la concentration (tableau 2.2). Cela est dû à l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique ralentissant ainsi le processus de corrosion. Cependant, l'efficacité du 4-MTH ne dépasse pas 77,5 % pour une concentration maximale de l'inhibiteur de $1,5 \times 10^{-4}$ M en milieu sulfurique.

Afin d'améliorer le pouvoir inhibiteur de 4-MTH dans H_2SO_4 0,5M, nous avons mené une étude de l'effet de synergie entre les ions halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) et la molécule organique testée (4-MTH).

Tableau 2.2. Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de 4-MTH

Inhibiteur conc. (10^{-4} M)	$E_{\text{reste-potential}}$ vs SCE (mV)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E (%)
Blanc	-492	9	1782	—
0,25	-468	14	834	35,7
0,5	-471	22	506	59,1
1,0	-465	28	480	67,9
1,5	-473	40	352	77,5

II.2.2. Influence des halogénures

L'étude de l'action inhibitrice du 2,5-bis(4-méthoxyphényl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH), en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI, sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique normal est effectuée à 30°C, par spectroscopie d'impédance pour une durée d'immersion de 24h. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist (figure 2.2).

L'addition de 4-MTHT au milieu corrosif seul ou combiné avec un halogénure se traduit par une augmentation de la taille de la boucle capacitive. Cette augmentation est bien marquée dans le cas des combinaisons (inhibiteur + halogénure) en particulier en présence de Γ (figure 2.2e).

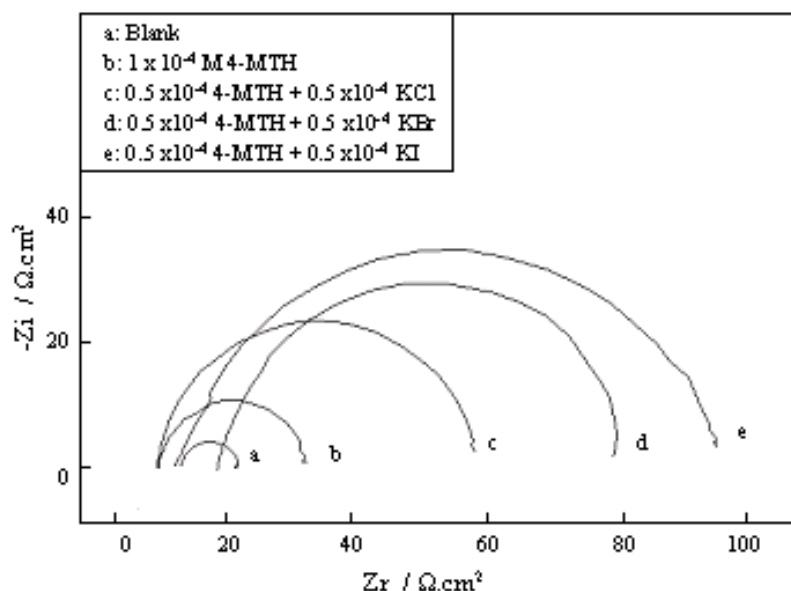


Figure 2.2. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de différentes combinaison : 4-MTHT + halogénure de potassium.

En effet, les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_t) sont plus élevées en présence des ions halogénure. En présence du 4-MTH seul, la résistance de transfert de charges (R_t) est de $28 \Omega \text{ cm}^2$ et la capacité de double couche (C_{dl}) est environ $480 \mu\text{F cm}^{-2}$ pour une concentration de 1×10^{-4} M. En revanche, une nette augmentation de la résistance de transfert de charges (R_t) conjointement à une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) est à noter:

- $R_t = 53 \Omega \text{ cm}^2$ et $C_{dl} = 123 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence de KCl,
- $R_t = 64 \Omega \text{ cm}^2$ et $C_{dl} = 106 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence de KBr,
- $R_t = 90 \Omega \text{ cm}^2$ et $C_{dl} = 73 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence de KI.

Finalement, la comparaison des pouvoirs protecteurs de différentes combinaisons (Inhibiteur + halogénure) est portée sur la figure 2.3. Cette représentation confirme l'effet synergétique des halogénures, en particulier en présence des I^- . En effet, le 4-MTH présente, en combinaison avec des ions I^- , une efficacité inhibitrice satisfaisante (90 %). Cette dernière évolue dans l'ordre suivant:



Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Hackerman et coll. [7] et Feng et coll. [15]. Ce résultat peut être attribué à la différence de degré d'adsorption des anions à la surface de l'acier [7,14,17]. Selon Lorenz, les ions halogénure s'adsorbent sur la surface métallique en créant des dipôles orientés et augmentent par conséquent l'adsorption des cations organiques sur ces dipôles [18].

L'effet synergétique important entre les ions I^- et les cations d'inhibiteur a permis d'améliorer d'une façon très significative le pouvoir protecteur de 4-MTH contre la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal. Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion en présence de I^- , une étude détaillée en utilisant les courbes de polarisation a été menée.

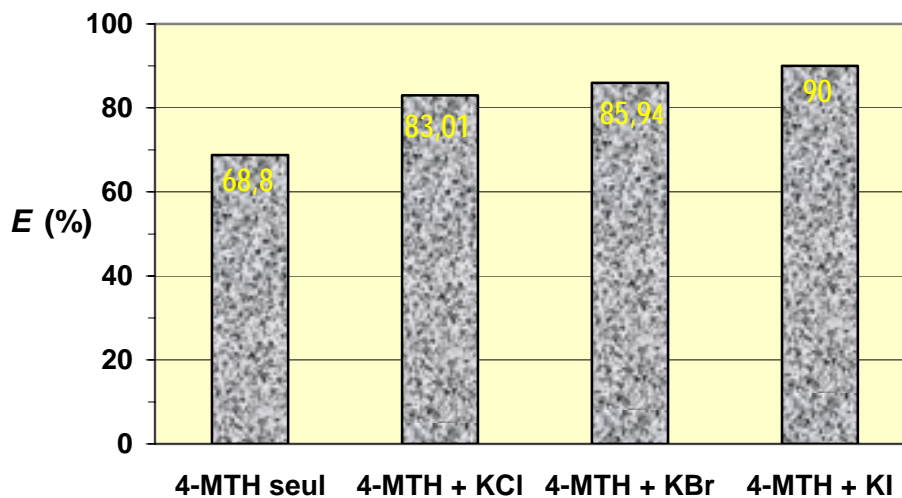


Figure 2.3. Comparaison du pouvoir protecteur de différentes combinaisons.

II.3. Etude détaillée de l'effet de l'ion iodure sur l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique

II.3.1. Influence du 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole

L'étude de l'action inhibitrice du 4-MTH sur la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M a été réalisée à l'aide des courbes de polarisation en mode potentiostatique (figure 2.4). L'ajout de 4-MTH au milieu corrosif (H_2SO_4 0,5M) induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques.

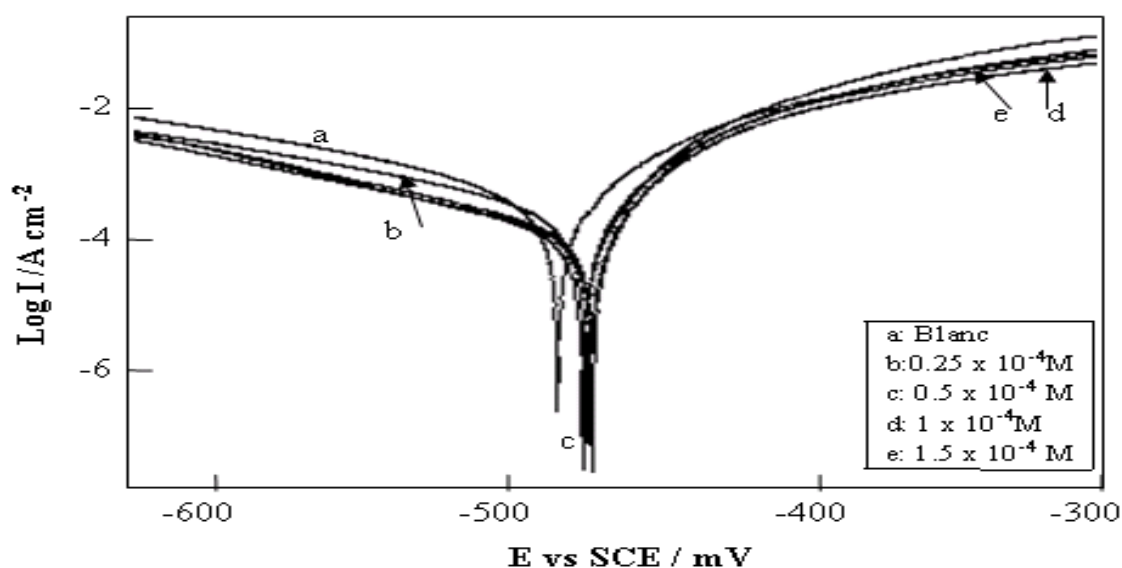


Figure 2.4. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de 4-MTH.

Dans le domaine cathodique, une légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c) est à noter. Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition du thiadiazole testé. Deux portions linéaires peuvent être observées en présence de 4-MTH dans le domaine anodique. Dans la région des faibles potentiels de polarisation (première portion), l'action du 4-MTH se traduit par une légère diminution des courants dans un domaine de potentiel très restreint. Pour les potentiels supérieurs à environ -430 mV_{ECS}, le 4-MTH n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et les courants partiels anodiques augmentent rapidement dans la deuxième région des potentiels élevés de polarisation. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de 4-MTH adsorbées de la surface de l'électrode [15]. Ainsi, l'intersection entre les deux portions linéaires, caractérisées par deux pentes anodiques différentes, présente le potentiel de

désorption (E_d), appelé aussi potentiel de non polarisabilité (potential of unpolarizability, E_u) par Heusler et coll. [19] E_1 par Bartos et coll. [20]. Ce potentiel indique le début de la désorption des espèces adsorbées sur la surface métallique. Dans le cas du 4-MTH, les valeurs de E_d sont presque constantes (autour de $-430 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) pour les différentes concentrations en inhibiteur en milieu sulfurique. Cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption de 4-MTH sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules du thiadiazole testé. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [15].

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M sans et avec addition du 4-MTH, à différentes concentrations sont donnés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 4-MTH pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M

Inhibiteur conc. (M)	E_{corr} vsSCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E (%)
Blanc	-482	1540	—
$0,25 \times 10^{-4}$	-475	1018	33,9
$0,5 \times 10^{-4}$	-473	668	56,6
$1,0 \times 10^{-4}$	-472	527	65,8
$1,5 \times 10^{-4}$	-470	396	74,3

Ainsi, les résultats obtenus révèlent que :

- la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente,
- $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur de 74,3% pour $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$,
- l'augmentation de la concentration de 4-MTH dans le milieu corrosif se traduit par un déplacement de E_{corr} vers les valeurs positives. Toutefois la variation du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de 4-MTH est relativement faible, ce qui peut nous laisser penser que le 4-MTH peut être classé comme un inhibiteur mixte.

Par conséquent, le déplacement de E_{corr} vers les valeurs nobles avec la concentration, permet de s'approcher des valeurs de E_d , notamment pour la concentration élevée de 4-MTH. Ainsi, un phénomène de non polarisabilité peut se produire quand E_{corr} devient égal à E_d . Donc, la stabilité de la couche adsorbée de 4-MTH sur la surface d'acier peut être considérée

comme le problème principal à résoudre dans le but d'améliorer le pouvoir protecteur de ce thiadiazole testé. L'addition des ions halogénures dans la solution corrosive a été approuvée comme une méthode efficace pour améliorer la stabilité des molécules d'inhibiteur organique adsorbées sur la surface métallique et par conséquent la tenue de l'acier à la corrosion en milieu sulfurique.

II.3.2. Influence de la concentration en KI

La figure 2.5 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de KI à des concentrations variant de $0,25 \times 10^{-4}$ M à $1,5 \times 10^{-4}$ M à 30°C . Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), du potentiel de désorption (E_d) et de l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ pour différentes concentrations de KI dans H_2SO_4 0,5M sont rassemblées dans le tableau 2.4. Dans l'acide sulfurique seul, la valeur de E_d n'est pas mesurable, indiquant une faible adsorption et désorption des ions SO_4^{2-} de la surface de l'électrode, comparé avec les ions I^- ou l'inhibiteur organique [19].

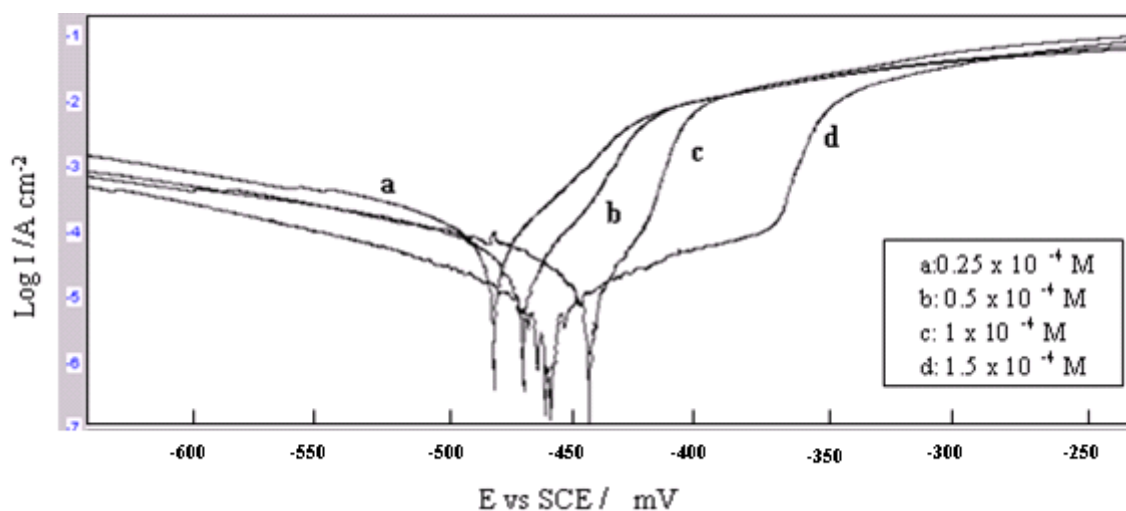


Figure 2.5. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M contenant différentes concentrations de KI.

L'addition de KI se traduit par une diminution des vitesses de réduction des protons H^+ et de la dissolution de l'acier dans le milieu corrosif. La diminution de la vitesse de la corrosion ainsi que le déplacement de E_{corr} et E_d vers des valeurs positives avec l'augmentation de la concentration de KI dans H_2SO_4 0,5M sont en bon accord avec ceux décrits dans la littérature [15].

Tableau 2.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 30°C

Inhibiteur conc. (M)	E_{corr} vs SCE (mV)	E_d vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E (%)
Blanc	-482	—	1540	—
$0,25 \times 10^{-4}$	-480	-412	862	44,0
$0,5 \times 10^{-4}$	-470	-406	718	53,4
$1,0 \times 10^{-4}$	-444	-400	554	64,0
$1,5 \times 10^{-4}$	-461	-375	450	70,8

L'addition de l'iodure de potassium dans l'acide sulfurique a permis donc de déplacer le potentiel de désorption E_d vers les potentiels positifs, et par conséquent d'augmenter la stabilité des espèces adsorbées sur la surface de l'électrode métallique (tableaux 2.3 et 2.4). A titre d'exemple, pour la même concentration de 4-MTH et KI (10^{-4} M), la valeur de E_d pour KI est approximativement 30 mV plus élevée que celle obtenue dans le cas de 4-MTH.

Ainsi, la combinaison de KI avec le thiadiazole testé (4-MTH) sera utilisée pour améliorer la stabilité des molécules organiques de 4-MTH et donc l'inhibition de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5.

II.3.3. Effet de synergie du 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole et KI

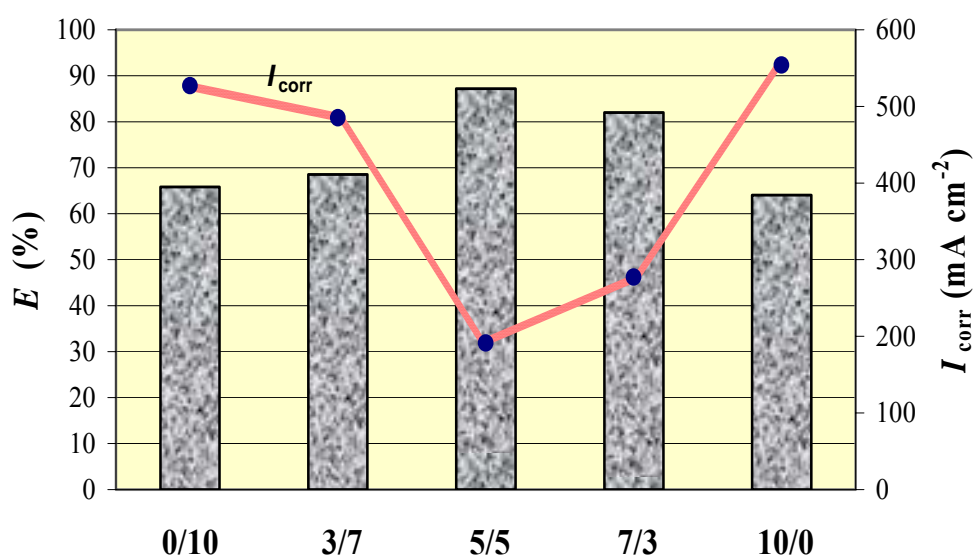
L'étude de l'effet synergétique a été réalisée à l'aide des courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C en présence de différents rapports d'un mélange de 4-MTH et KI. La concentration totale de la combinaison (4-MTH + KI) est de 10^{-4} M. Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), du potentiel de désorption (E_d) et de l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ sont données dans le tableau 2.5.

La valeur de E_d augmente avec la concentration de KI et atteint une valeur maximale pour le rapport $[KI] / [4-MTH] = 10/0$. Cependant, la vitesse de corrosion correspondante est la plus élevée de tous les rapports testés. La faible vitesse de corrosion est obtenue dans le cas du mélange (4-MTH + KI), à concentration égale. Donc, l'utilisation de quantité excessive de KI peut engendrer une occupation abusive de sites actifs par les ions I^- au détriment de l'adsorption des molécules 4-MTH et par conséquent une diminution du pouvoir protecteur du 4-MTH.

Tableau 2.5. Intensité de courant de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M avec addition de 1×10^{-4} M de 4-MTH et KI à différents rapports

Rapport	E_{corr} vs SCE (mV)	E_d vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E (%)
[KI] / [4-MTH] = 0/10	-472	-430	527	65,8
[KI] / [4-MTH] = 3/7	-477	-409	485	68,5
[KI] / [4-MTH] = 5/5	-455	-400	191	87,6
[KI] / [4-MTH] = 7/3	-468	-398	277	82,0
[KI] / [4-MTH] = 10/0	-444	-375	554	64,0

La variation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) en fonction du rapport de la combinaison (KI + 4-MTH) est présentée sur la figure 2.6. L'analyse de cette courbe révèle que la densité de courant de corrosion I_{corr} dépend du rapport KI / 4-MTH et atteint une valeur minimale de $191 \mu\text{A cm}^{-2}$, qui correspond au maximum d'efficacité inhibitrice (87,6 %). Ce résultat indique l'existence d'un effet synergétique entre 4-MTH et KI. En outre, l'ajout de la combinaison (KI / 4-MTH = 5/5) à la solution corrosive confère au système étudié une valeur élevée de E_d (-400 mV_{ECS}). Le mélange 4-MTH et KI, notamment en concentration égale, combine donc l'avantage d'une part de KI (E_d élevé) et d'autre part de 4-MTH (bon pouvoir protecteur).

**Figure 2.6.** Variation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) en fonction du rapport de la combinaison (KI + 4-MTH).

L'effet synergétique entre 4-MTH et KI peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption de 4-MTH sur la surface de l'acier. Cette stabilisation résulte des interactions entre les molécules de 4-MTH et les ions Γ^- . Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles est dû probablement à l'adsorption des ions chargés négativement Γ^- à la surface de l'acier, favorisant ainsi l'adsorption de 4-MTH responsable de la protection contre la corrosion de l'acier en milieu sulfurique [21,22]. Le rôle des ions halogénures dans l'adsorption des composés organiques sur les surfaces métalliques a été déjà étudié par Iofa, Conway et Murakawa [2,10,14]. Iofa a montré que Γ^- seul polarise la réaction anodique et cathodique du fer sur un grand domaine de potentiel. Il est évident que l'effet de Γ^- n'est pas seulement dû aux effets électrostatiques, mais aussi à l'établissement de liaison covalente avec le métal [2]. Les ions Γ^- chimisorbés servent ainsi de lien, ou de pont, entre la surface métallique et le cation organique.

L'effet de l'addition du mélange ($[KI] / [4-MTH] = 5/5$), à différentes concentrations, dans H_2SO_4 0,5M a été également réalisé. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques, déterminées à partir des courbes de polarisation et les efficacités inhibitrices sont données dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M avec addition de différentes concentrations du rapport $[KI] / [4-MTH] = 5/5$ à $30^\circ C$

$[KI] = 4-MTH$ conc. (M)	E_{corr} vs SCE (mV)	E_d vs SCE (mV)	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E (%)
$0,5 \times 10^{-4}$	-457	-416	343	77,7
$1,0 \times 10^{-4}$	-455	-400	191	87,6
$2,0 \times 10^{-4}$	-456	-397	171	88,9
$3,0 \times 10^{-4}$	-441	-394	122	92,1

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- les densités de courant I_{corr} diminuent en augmentant la concentration de l'ensemble (4-MTH + KI): I_{corr} est de l'ordre de $343\ \mu A\ cm^{-2}$ en présence de $0,5 \times 10^{-4}$ M de (4-MTH + KI), après addition de 3×10^{-4} M de (4-MTH + KI), I_{corr} atteint une valeur de $122\ \mu A\ cm^{-2}$,

- E_{corr} se déplace vers les valeurs positives avec l'augmentation de la concentration de la combinaison 4-MTH + KI,
- l'efficacité est maximale pour une concentration de 3×10^{-4} M de (4-MTH + KI).

En comparant les résultats sans et avec addition de KI (tableaux 2.3, 2.5 et 2.6), il est évident que le pouvoir protecteur de 4-MTH a été largement amélioré par la présence des ions iodures (Γ). A titre d'exemple, les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice en présence de 10^{-4} M de 4-MTH seul sont respectivement $527 \mu\text{A cm}^{-2}$ et 65,8 %. En revanche, l'utilisation de 10^{-4} M du mélange (4-MTH + KI), à concentration égale, a permis d'obtenir seulement une valeur de I_{corr} de $191 \mu\text{A cm}^{-2}$ et d'améliorer fortement le pouvoir inhibiteur (87,6 %).

II.3.4. Isotherme d'adsorption

Les résultats de courbes de polarisation de 4-MTH, de KI et de l'ensemble (4-MTH + KI) peuvent être analysés en terme d'adsorption. Ainsi, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées selon l'équation (1.10) décrite précédemment.

Les figures 2.7 et 2.8 représentent la variation de C_{inh} / θ en fonction de la concentration du 4-MTH, du KI et de l'ensemble (4-MTH + KI). La variation C_{inh} / θ en fonction de la concentration de 4-MTH, de KI et de l'ensemble (4-MTH + KI) est linéaire, indiquant que l'adsorption de 4-MTH, de KI et de 4-MTH en combinaison avec KI, suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi. L'inhibition peut être donc attribuée à l'adsorption des molécules 4-MTH et KI à la surface de l'acier. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Heusler et coll. [19] et Feng et coll. [15].

L'addition de KI ne change pas le comportement de 4-MTH. D'ailleurs, l'adsorption selon l'isotherme de Langmuir est observée aussi dans le cas de la combinaison (4-MTH + KI). Nous pouvons donc conclure que l'action inhibitrice du mélange (4-MTH + KI) est due principalement à l'adsorption des molécules de 4-MTH stabilisées par les ions iodures.

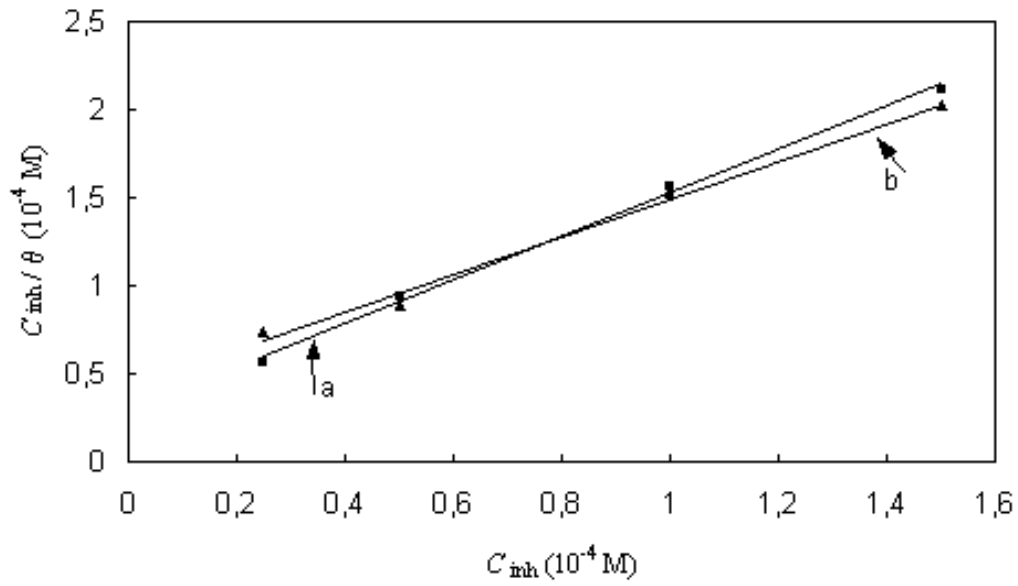


Figure. 2.7. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de : a) 4-MTH et b) KI.

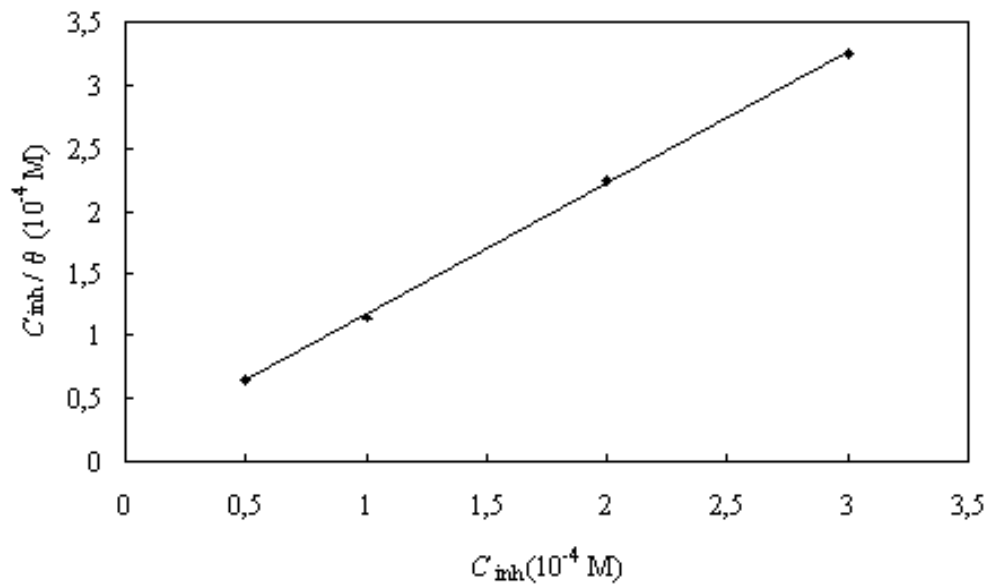


Figure 2.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de 4-MTH et KI combinés.

Le paramètre de synergie S_θ pour différentes concentrations de 4-MTH en milieu acide est déterminé selon l'équation suivante [23]:

$$S_\theta = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}} \quad \text{avec} \quad \theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \theta_2) \quad (2.8)$$

où θ_1 est le taux de recouvrement par les anions, θ_2 est le taux de recouvrement par les cations et θ'_{1+2} est le taux de recouvrement par les anions et les cations.

Les valeurs de S_θ sont données dans le tableau 2.7. La majorité des valeurs de S_θ sont supérieures à l'unité, montrant que l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique est due à l'effet synergétique entre 4-MTH et KI.

Tableau 2.7. Paramètres de synergie pour différentes concentrations de 4-MTH

Concentration (10^{-4} M)	S_θ
0,25	1,66
0,5	1,63
1,0	1,11
1,5	0,98

II.4. Conclusion

Le 2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH) présente une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide chlorhydrique qu'en milieu acide sulfurique. Afin d'améliorer l'inhibition de la corrosion en milieu acide sulfurique, une étude de l'action inhibitrice de 4-MTH en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI a été effectuée. KI a été trouvé le meilleur halogénure à utiliser en combinaison avec le thiadiazole étudié. L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente en présence de KI avec un rapport $[KI] / [4-MTH] = 5/5$. L'addition de KI favorise l'adsorption de 4-MTH à la surface de l'acier. L'adsorption de 4-MTH, de KI et de 4-MTH en combinaison avec KI, suit l'isotherme de Langmuir.

Bibliographie

- [1] G. Walpert, *Z. Phys. Chem.*, **A151**, 219 (1930).
- [2] Z.A. Iofa, V.V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba, *Electrochim. Acta*, **9**, 1645 (1964).
- [3] I. N. Putilova, S.A. Balezin et V.P. Barannick, *Metallic Corrosion Inhibitors*. Pergamon Press, New York (1960).
- [4] I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.*, **7**, 579 (1967).
- [5] K. Shimura, H. Nishihara, K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu*, **35**, 289 (1986).
- [6] N. Hackerman, R. M. Hurd, R.R. Annand, *Corrosion*, **18**, 37 (1962).
- [7] N. Hackerman, E.S. Snively, J.S. Payen, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677 (1966).
- [8] N. Hackerman, H. Kaesche, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 191 (1958).
- [9] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 138 (1965).
- [10] B.E. Conway, *Transactions of the symposium on Electrode Process*, John Wiley, New York (1961).
- [11] J.M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209 (1961).
- [12] G.M. Schmid, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 243 (1962).
- [13] J.O' M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2237 (1991).
- [14] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4**, 387 (1964).
- [15] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, **41**, 829 (1999).
- [16] F. Bentiss, M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 671 (2002).
- [17] K. Aramaki, M. Hagiwara, H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- [18] W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chim.*, **65** (1970) 244.
- [19] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 732 (1961).
- [20] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3428 (1992).
- [21] A. Spinelli, R.S. Goncalves, *Corros. Sci.*, **30**, 1235 (1990).
- [22] P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1847 (1995).
- [23] K. Aramaki, M. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 568 (1969).

Chapitre III : Thiadiazoles dissubstitués : effet de la structure sur les propriétés inhibitrices de la corrosion en milieu acide

III.1. Etude de l'effet de la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle sur le pouvoir inhibiteur de 2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu acide

Cette partie du chapitre a deux principaux objectifs. Le premier est de déterminer, s'il existe, une corrélation entre le pouvoir inhibiteur et la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle dans le cas de trois isomères du 2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole ($n = 2, 3$ et 4). Le deuxième est d'étudier l'effet de l'anion de l'acide sur les propriétés inhibitrices des 2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles (*n*-PTH). Pour ce faire, nous avons étudié les propriétés inhibitrices de trois isomères, à savoir le 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (2-PTH), le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (3-PTH) et le 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (4-PTH) dans trois milieux acides différents ; HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M ; en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les mêmes conditions que précédemment. Les mécanismes d'action, des *n*-PTH dans différents milieux corrosifs, sont à leur tour étudiés à l'aide des techniques d'analyse de surface.

III.1.1. Evaluation des propriétés inhibitrices des *n*-PTH

La figure 3.1 montre les structures moléculaires des 2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles (*n*-PTH). Leur synthèse a été réalisée selon la procédure précédemment décrite [1].

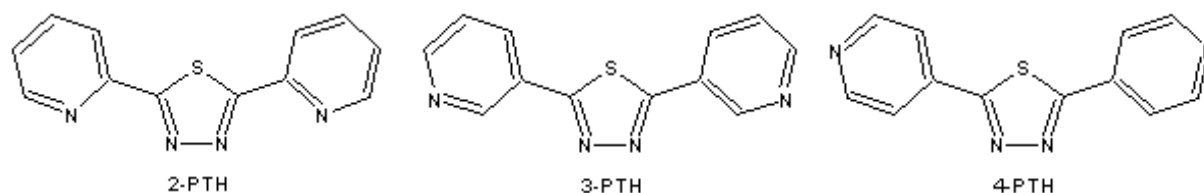


Figure 3.1. Structures moléculaires des 2,5-bis(*n*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles (*n*-PTH).

L'étude de l'action inhibitrice des *n*-PTH sur la corrosion de l'acier dans différents milieux acides par gravimétrie est effectuée à 30°C pour une durée d'immersion de 24 heures. Le tableau 3.1 regroupe les valeurs de pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par mesure des pertes de poids pour différentes concentrations de 2-PTH, de 3-PTH et de 4-PTH. Nous remarquons que, pour les trois isomères (2-PTH, 3-PTH et 4-PTH), l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur en milieu chlorhydrique et atteint une valeur maximale de 97,3 % en présence de 12×10^{-4} M de 3-PTH. Les *n*-PTH peuvent être donc considérés comme d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, les meilleurs résultats sont obtenus en présence de 3-PTH [2].

Tableau 3.1. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier, déterminées par perte de poids, dans différents milieux acides sans et avec addition des *n*-PTH à 30°C

Inhibiteur	Concentration (10^{-4} M)	Efficacité inhibitrice (%)		
		HCl 1M	H ₂ SO ₄ 0,5M	HClO ₄ 1M
Blanc	0			
2-PTH	2	91,4	79,8	-24,1
	4	93,3	81,6	-1,5
	8	96,1	83,5	18,9
	12	96,5	89,7	44,3
3-PTH	2	94,6	83,7	86,7
	4	95,1	88,3	88,9
	8	96,4	91,3	90,1
	12	97,3	96,8	91,3
4-PTH	2	90,8	80,6	-6,7
	4	91,6	82,0	-5,0
	8	91,9	84,5	24,4
	12	92,0	89,6	50,4

La comparaison des propriétés inhibitrices des *n*-PTH dans d'autres milieux corrosifs, à savoir H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M, révèle que l'anion joue un rôle très important dans l'inhibition de la corrosion de l'acier. L'analyse des résultats dans le tableau 3.1, obtenus à l'aide des mesures de perte de poids, permet de faire les remarques suivantes :

➤ En milieu sulfurique, l'ajout des *n*-PTH s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier. L'effet inhibiteur est plus important dans le cas de 3-PTH et par

conséquent ce dernier s'avère le meilleur inhibiteur de cette série. Le 2-PTH et le 4-PTH ont sensiblement les mêmes performances protectrices de l'acier contre la corrosion en milieu sulfurique.

➤ Les pyridylthiadiazoles sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique. Cela est dû probablement à l'adsorption importante des ions Cl^- par rapport aux ions SO_4^{2-} facilitant ainsi l'adsorption du cation organique sur la surface métallique [3,4].

➤ En milieu perchlorique, il ressort des résultats obtenus que l'addition des pyridylthiadiazoles provoque soit une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier, soit une augmentation de celle-ci. Donc, il est nécessaire de répartir ces composés en deux catégories :

- *catégorie I* où l'hétérocycle 3-PTH agit d'une façon très efficace contre la corrosion de l'acier, avec une efficacité inhibitrice maximale de 91,3 %.
- *catégorie II* où les deux isomères 2-PTH et 4-PTH se manifestent par une action accélératrice de la corrosion de l'acier aux faibles concentrations. Les valeurs des efficacités inhibitrices sont dans ce cas négatives. Cependant, l'accroissement de la concentration en 2-PTH et en 4-PTH se manifeste par un changement de comportement. Les efficacités retrouvent des valeurs positives, relativement faibles, à partir des concentrations de 8×10^{-4} M. Notons que l'effet accélérateur des hétérocycles 2-PTH et 4-PTH provoque la formation d'un dépôt noir non adhérent.

L'étude des propriétés inhibitrices des pyridylthiadiazoles de la corrosion de l'acier dans différents milieux corrosifs a été également conduite par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les conditions expérimentales utilisées sont décrites précédemment [5]. Les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_t) et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des *n*-PTH dans différents acides sont réunies dans le tableau 3.2. L'analyse de ces résultats confirme ceux obtenus par gravimétrie et révèle que :

➤ $E(\%)$ évolue de la même façon que R_t et atteint une valeur maximale de 96,5 % en milieu chlorhydrique dans le cas de 3-PTH.

➤ En milieu sulfurique, les *n*-PTH sont de bons inhibiteurs du processus de corrosion de l'acier mais légèrement plus efficaces en milieu chlorhydrique.

➤ En milieu perchlorique, l'ajout de 3-PTH se traduit par une nette augmentation de R_t , par rapport au blanc (HClO_4 1M) et atteint une valeur de $93 \Omega \text{ cm}^2$ à 12×10^{-4} M. Son efficacité

dépend de l'anion inorganique et évolue dans cet ordre : $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$. Ce résultat est en bon accord avec la littérature et est généralement attribué à la différence de degré d'adsorbabilité [3,4].

Cependant, en présence du 2-PTH et du 4-PTH, les valeurs de R_t sont inférieures à celles obtenus en leur absence, notamment lorsque les concentrations sont inférieures à 8×10^{-4} M [6]. En effet, Ils ont un effet catalytique et provoquent une stimulation de la corrosion de l'acier. Il en résulte la formation d'un dépôt non adhérent, insoluble de couleur noire probablement issu d'un composé formé à la surface de l'acier qui se décolle par la suite sous l'effet du dégagement de l'hydrogène. La caractérisation de ce dépôt a été effectuée et sera présentée dans le paragraphe III.1.3.

Tableau 3.2. Résistance de transfert de charges et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans différents milieux acides sans et avec addition des *n*-PTH à 30°C

Inhibiteur	Conc. (10^{-4} M)	R_t	E	R_t	E	R_t	E
		($\Omega \text{ cm}^2$)	(%)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(%)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(%)
		HCl 1M		H ₂ SO ₄ 0,5M		HClO ₄ 1M	
Blanc	0	16	—	9	—	11	—
	2	155	89,6	49	81,6	4	-175
	4	189	91,5	72	87,5	5	-120
	8	192	91,6	81	88,8	9	-22,2
2-PTH	12	246	93,5	90	90,0	20	45,0
	2	295	94,5	52	82,6	37	70,3
	4	353	95,4	63	85,7	57	80,7
	8	395	96,0	78	88,4	84	86,9
3-PTH	12	459	96,5	121	92,5	93	88,2
	2	36	55,5	42	78,6	8,7	-26,4
	4	77	79,2	45	80,0	9,2	-19,6
	8	81	80,2	49	81,7	12,7	13,4
4-PTH	12	120	86,6	52	82,6	19,3	43,0

L'évaluation des propriétés inhibitrices des *n*-PTH a été aussi réalisée à l'aide des courbes de polarisation [2,6]. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec ceux obtenus par gravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils confirment le caractère accélérateur de la corrosion du 2-PTH et 4-PTH en milieu perchlorique

probablement du à leur effet catalytique sur la réaction de réduction du proton et de la dissolution anodique de l'acier (tableau 3.3).

Tableau 3.2. Intensité de courant de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans différents milieux acides sans et avec addition des *n*-PTH à 30°C

Inhibiteur	Conc. (10 ⁻⁴ M)	<i>I</i> _{corr}		<i>E</i>		<i>I</i> _{corr}		<i>E</i>	
		(μA cm ⁻²)	(%)	(μA cm ⁻²)	(%)	(μA cm ⁻²)	(%)	(μA cm ⁻²)	(%)
		HCl 1M		H₂SO₄ 0,5M		HClO₄ 1M			
Blanc	0	570	—	1540	—	786	—		
2-PTH	2	121	78,7	500	67,5	2306	-167,9		
	4	101	82,2	365	76,3	1142	-45,3		
	8	77	86,4	290	81,2	1008	-28,2		
	12	73	87,2	256	83,4	978	-24,4		
3-PTH	2	71	87,5	490	68,2	173	78,1		
	4	62	89,1	281	81,7	168	78,6		
	8	51	91,1	223	85,5	106	86,5		
	12	43	92,4	195	87,3	91	88,4		
4-PTH	2	151	73,4	465	69,8	932	-18,5		
	4	129	77,2	379	75,4	897	-14,1		
	8	106	81,3	306	80,1	697	11,3		
	12	80	85,8	273	82,3	483	38,5		

III.1.2. Le phénomène d'adsorption

L'aptitude de la molécule organique à s'adsorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de l'azote dans le cycle pyridyle. L'interaction entre la surface métallique et les molécules *n*-PTH peut se faire de deux manières. En solution acide, le substituant pyridyle existe sous forme de cation pyridinium et peut interagir avec le métal chargé négativement suite à l'adsorption des anions sur sa surface. L'adsorption des *n*-PTH peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons "π" de composés hétérocycliques et les orbitales "d" non saturées du métal [7]. Dans le cas du 2-PTH et du 4-PTH, le substituant pyridinium exerce un effet attracteur mésomère direct sur l'hétérocycle de thiadiazole. Cet effet est très faible dans le cas de 3-PTH, où on ne peut observer aucun effet attracteur direct (figure 3.2), cela peut expliquer les efficacités inhibitrices plus élevées obtenues dans le cas du 3-PTH. L'adsorption de ce dernier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et se fait vraisemblablement par l'établissement de véritables liaisons chimiques avec le fer.

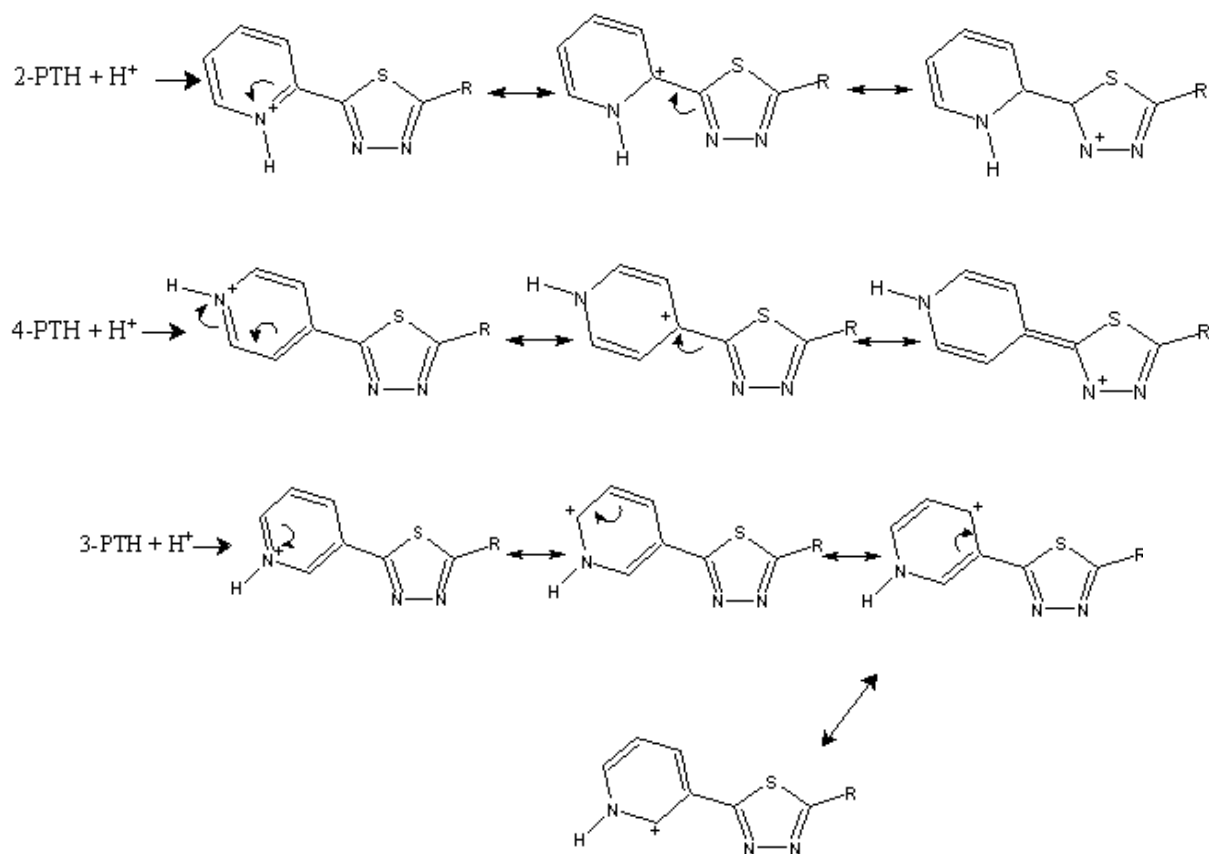


Figure 3.2. Effet attracteur du pyridinium dans les molécules *n*-PTH.

Des analyses XPS ont permis de confirmer la chimisorption du 3-PTH sur la surface de l'acier, même en milieu perchlorique [6]. Les analyses ont été effectuées à la fois sur le composé organique pur et sur l'électrode de travail préalablement immergée dans une solution d'acide perchlorique contenant 4×10^{-4} M de 3-PTH pendant 24 heures à 30°C.

Les spectres S2p du 3-PTH pur et de l'acier traité sont donnés dans la figure 3.3. Le pic obtenu pour le composé pur, qui est centré à 164,4 eV, peut être attribué à la structure $-S-$ [8]. Cette structure est retrouvée sur la surface de l'acier traité plus de l'apparition d'un nouveau pic à 161,5 eV. L'analyse du spectre N1s du composé pur montre l'existence d'un seul pic centré à 399,1 eV correspondant à la structure $-N=$ [9]. La superposition des spectres dans la figure 3.3 montre que cette structure est conservée sur la surface métallique. La présence de la structure $-S-$ et $-N=$ sur la surface de l'électrode témoigne de la formation du film inhibiteur et montre que le 3-PTH a été chimisorbé.

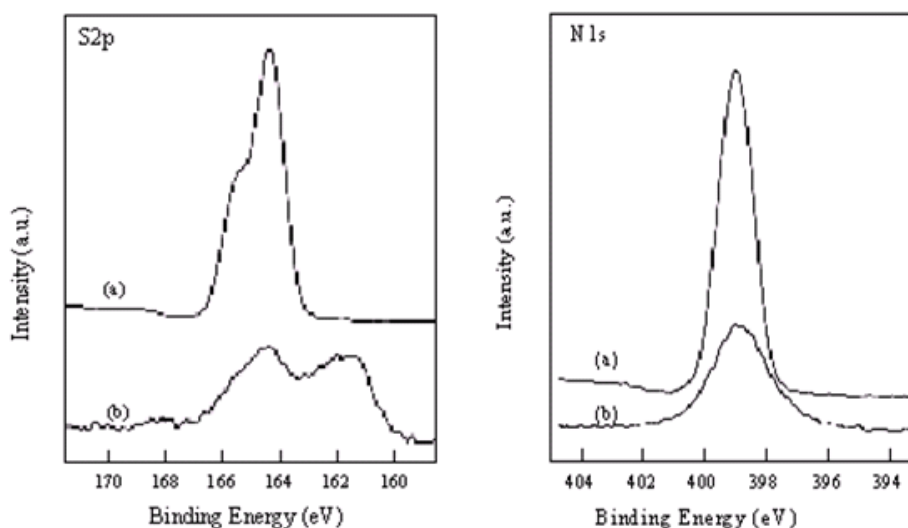


Figure 3.3. Spectres XPS de S2p et N1s : a) 3-PTH pur et b) acier après 24 h d'immersion dans HClO_4 1M contenant 4×10^{-4} M de 3-PTH à 30°C.

En s'appuyant sur la déconvolution du spectre S2p de la surface traitée, présentée sur la figure 3.4, nous pouvons constater que le soufre apparaît dans trois états chimiques. Ceux-ci correspondent respectivement à la forme SO_4^{2-} (168,3 eV) [10], à la forme $-\text{S}-$ (164,4 eV) et à la forme S^{2-} (161,5 eV) [8]. La présence du pic de SO_4^{2-} est du probablement à l'oxydation ex-situ de la forme S^{2-} [10]. Concernant l'azote, la déconvolution du spectre N1s donne trois composantes (figure 3.4), une majoritaire attribuée à la forme $=\text{N}-$ (399,7 eV) [9] et les deux autres observées à 397,8 et 401,7 eV peuvent être attribuées respectivement à l'azote adsorbé à la surface métallique (N_{ads}) [11] et l'azote chargé positivement ($=\text{N}^+\text{H}$ structure) [9].

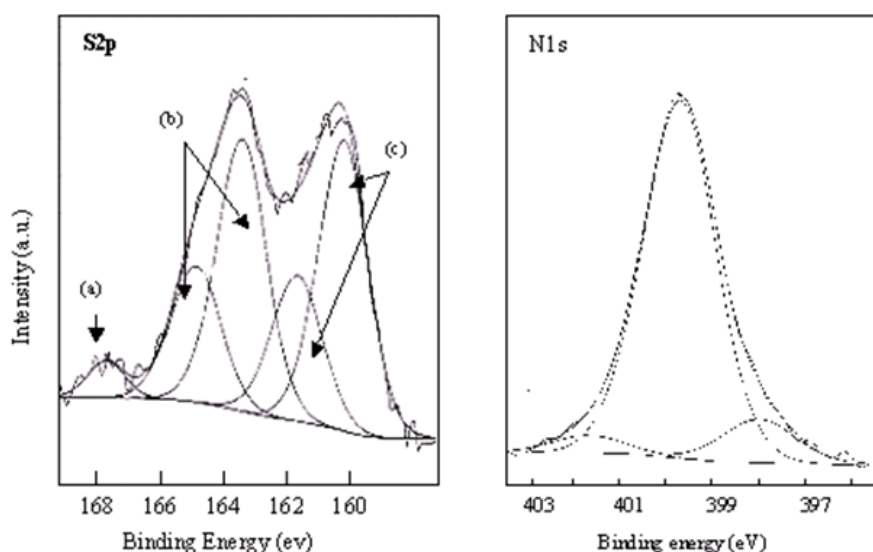


Figure 3.4. Déconvolution des spectres XPS de S2p et N1s de l'acier après 24 heures d'immersion dans HClO_4 1M contenant 4×10^{-4} M de 3-PTH à 30°C.

L'examen du spectre Cl2p de la surface de l'acier en présence de 3-PTH ne présente aucun pic à 208,8 eV associé aux ions perchlorates (figure 3.5) [12]. L'absence de ce pic montre que les ions HClO_4^- ne sont pas, ou très faiblement adsorbés sur la surface métallique [13]. Généralement, les ions HClO_4^- sont peu adsorbés sur la surface métallique par rapport aux ions Cl^- et SO_4^{2-} [3,4]. Ainsi, l'adsorption du 3-PTH sur la surface métallique en milieu perchlorique molaire se fait entre l'inhibiteur, sous forme protonée, et l'acier (les sites anodiques) en absence de l'intermédiaire ionique.

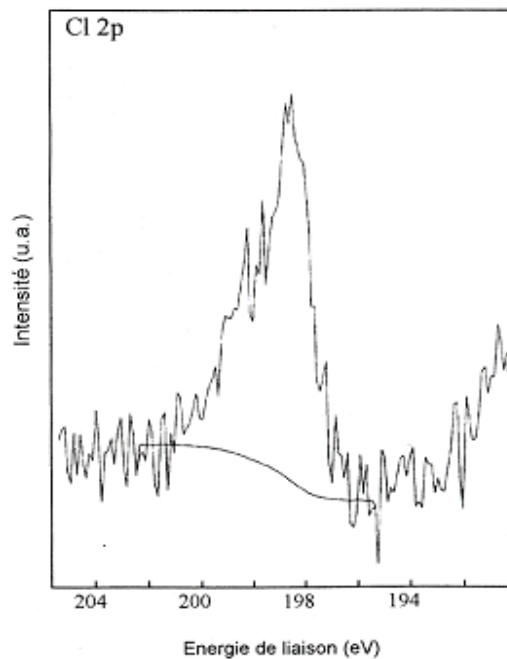


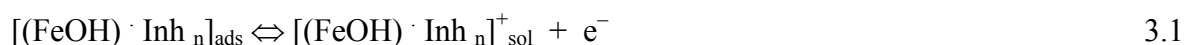
Figure 3.5. Spectres XPS de Cl2p de l'acier après 24 h d'immersion dans HClO_4 1M contenant 4×10^{-4} M de 3-PTH à 30°C.

III.1.3. Stimulation de la corrosion en milieu perchlorique

L'accélération de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés organiques peut être attribuée à plusieurs facteurs [14]:

- une diminution des surtensions cathodiques,
- stimulation par les chemins préférentiels des réactions électrochimiques partielles dans le processus de corrosion [15],
- stimulation provoquée par la participation de l'inhibiteur dans le processus de dissolution du métal.

Un tel phénomène d'accélération de la corrosion a déjà été mis en évidence par Donahue et coll. notamment dans le cas de composés organiques et peut trouver son origine dans le fait qu'en présence des inhibiteurs organiques, il y a formation des chélates plus ou moins stable avec les produits intermédiaires de la réaction de dissolution de métal tel que $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$ [16]. Le complexe tend à s'oxyder et prend place jusqu'à ce que le chélate soit adsorbé. Si le transfert de charges se produit avec la désorption du complexe formé selon la réaction suivante :



dans ces conditions, le composé organique ajouté au milieu corrosif agira certainement, en tant que stimulateur de corrosion.

L'accélération de la corrosion du fer se produit souvent aux faibles concentrations d'inhibiteur. Cette action défavorable dépend essentiellement de la nature de l'acide [17], mais également de la structure moléculaire de l'inhibiteur [6]. Le même phénomène a été observé pour des métaux non ferreux. En effet, Foroulis a montré que l'utilisation de certaines amines accélère la corrosion du cuivre en milieu sulfurique et perchlorique [18].

L'effet accélérateur de la corrosion de l'acier dans HClO_4 1M par les hétérocycles 2-PTH et 4-PTH s'accompagne, comme nous l'avons signalé auparavant, par la formation d'un dépôt de couleur noire, due fort probablement d'un départ du film formé à la surface de l'acier. Le même phénomène a été observé dans le cas de 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole en milieu chlorhydrique normal [19]. Par ailleurs, l'identification du résidu obtenu, après immersion de l'acier dans la solution acide en présence du 2-PTH et du 4-PTH, est faite conjointement par comparaison des spectres IR des résidus et des complexes préparés ; $[\text{FeII}, 2\text{-PTH}]$ et $[\text{FeII}, 4\text{-PTH}]$ [6,20]. Les complexes préparés sont obtenus en mélangeant une solution de perchlorate de fer $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ dissoute dans l'eau et une quantité du 2-PTH ou 4-PTH dissoute, à chaud, dans l'éthanol. Les spectres infrarouges obtenus pour chaque composé, comme le montre les figures 3.6 et 3.7, sont presque identiques. Ce résultat prouve qu'il y a bel et bien formation d'un complexe non adhérent à la surface de l'acier et qui, sous l'effet d'hydrogène, se décolle en laissant la surface du métal nue.

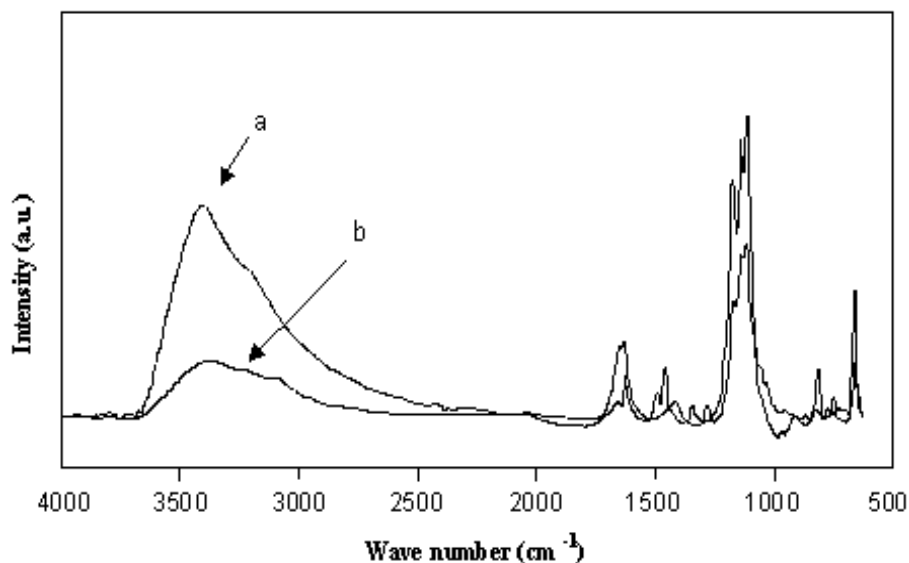


Figure 3.6. Spectre Infrarouge du : (a) dépôt formé après 24 heures d'immersion dans $HClO_4$ 1M en présence de 2-PTH et (b) complexe préparé $[Fe(ClO_4)_2, 6H_2O]/2-PTH$.

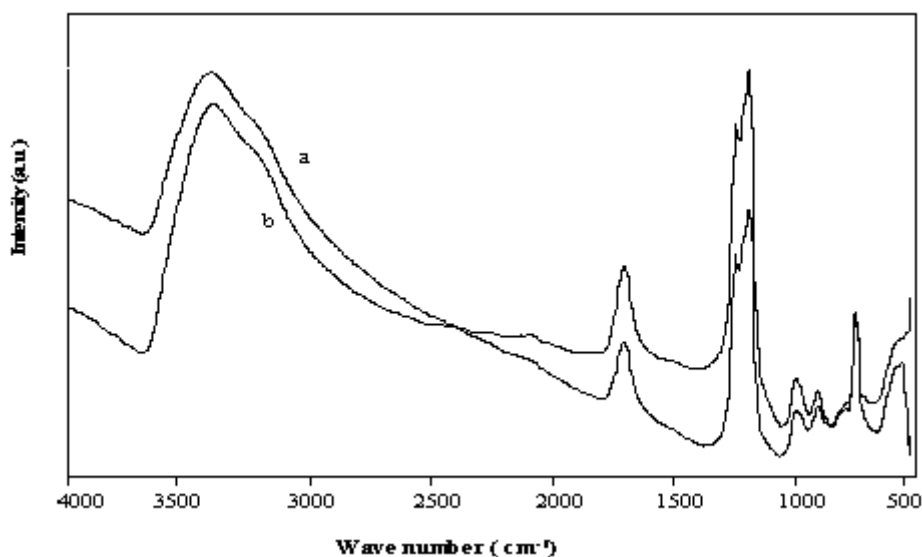


Figure 3.7. Spectre Infrarouge du : (a) dépôt formé après 24 heures d'immersion dans $HClO_4$ 1M en présence de 4-PTH et (b) complexe préparé $[Fe(ClO_4)_2, 6H_2O]/4-PTH$.

En effet, l'analyse du spectre XPS S2p de l'acier exposé à 2-PTH en milieu perchlorique molaire, présenté sur la figure 3.8, montre clairement l'absence de la composante qui correspond à la forme -S-. Ce résultat confirme l'étude I.R. et prouve que la molécule (2-PTH) n'est pas adsorbée sur la surface de l'acier. Il y a éventuellement adsorption d'espèces (2-PTH ou 4-PTH) sur la surface qui n'apparaissent qu'à fortes concentrations et qui agissent comme barrière anti-corrosion (tableaux 3.1, 3.2 et 3.3). Dans ces conditions, le

2-PTH et le 4-PTH jouent faiblement le rôle d'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu perchlorique.

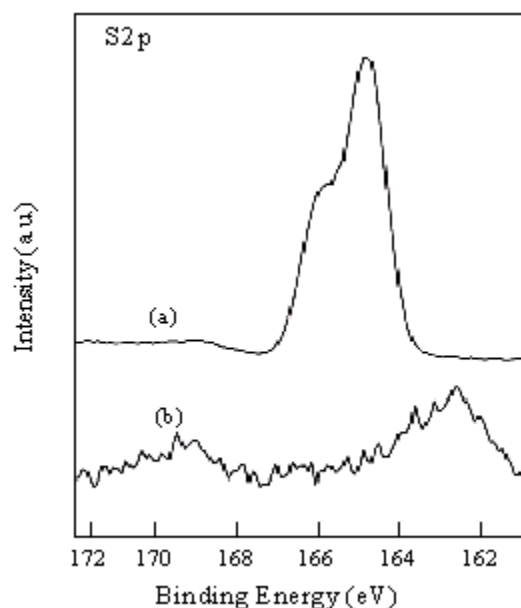


Figure 3.8. Déconvolution des spectres XPS de S2p : a) 2-PTH pur et b) acier après 24 h d'immersion dans HClO_4 1M contenant 4×10^{-4} M de 2-PTH à 30°C.

L'action accélératrice de la corrosion de l'acier en milieu perchlorique s'est avérée être favorisée par la présence des deux isomères, à savoir le 2-PTH et le 4-PTH. Cette action défavorable de ces deux produits, obtenue particulièrement en milieu perchlorique, est probablement le résultat d'une dégradation de ces molécules conduisant à la formation de nouvelles espèces de type sulfures. Ces ions peuvent réagir en milieu acide pour donner naissance à des ions HS^- , accélérateur de la corrosion anodique du fer en milieu perchlorique [21,22]. La décomposition de la molécule organique peut contribuer aussi à la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation de l'acier en particulier. Cette dégradation n'est pas spécifique aux molécules accélératrices de la corrosion mais affecte également les molécules inhibitrices (3-PTH) avec un degré moins important.

La résolution structurale sur monocristal par diffraction X nous a permis d'identifier le complexe préparé ($[\text{FeII}, 2\text{-PTH}]$) [23], à partir du perchlorate ferreux et le 2-PTH, et a montré qu'en plus de la coordination des molécules organiques, les ions perchlorates se positionnent au dessus du plan formé par l'inhibiteur et les ions ferreux (figure 3.9). Le

complexe ainsi formé en milieu acide perchlorique n'adhère pas sur la surface, sous l'effet de H_2 , formé au cours de la réaction de réduction d'hydrogène, et/ou H_2S produit par la réaction de dégradation de la molécule organique.

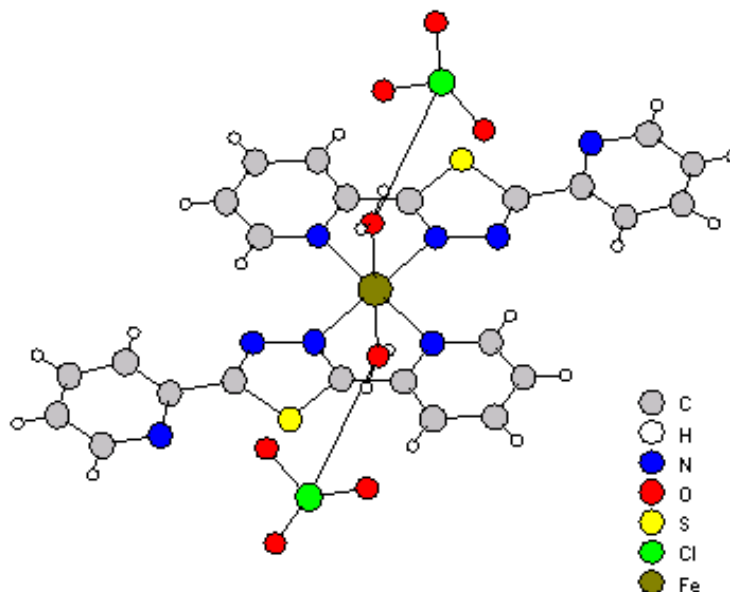


Figure 3.9. Vue perspective du complexe $[FeII, 2-PTH]$.

III.1.4. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion

Les indices chimiques quantiques des n -PTH à savoir le moment dipolaire (μ), E_{HOMO} , E_{LUMO} et le band gap ΔE sont reportés dans le tableau 3.4. L'analyse de ces paramètres quantiques permet d'établir une corrélation directe seulement entre les valeurs du moment dipolaire (μ) et le pouvoir inhibiteur des pyridylthiadiazoles. La difficulté d'obtenir une relation directe entre les différents paramètres quantiques et l'efficacité inhibitrice est la preuve de la complexité de la nature des interactions mises en jeu lors du processus de l'inhibition de corrosion par des molécules organiques. Donc, afin de trouver une corrélation faisant intervenir plusieurs paramètres quantiques, nous avons utilisé le modèle (LR) modifié [20]. Ce modèle relie, dans le cas des n -PTH, la résistance de transfert de charges (R_t), les indices chimiques quantiques de la molécule et sa concentration, soit :

$$R_{t_i} = \sum_j (A \mu_j + B E_{HOMO_j} + C E_{LUMO_j}) C_{inh_i} \quad 3.2$$

où A, B et C sont les coefficients des variables énergétiques de la molécule j.

Tableau 3.4. Les indices chimiques quantiques calculés pour les *n*-PTH

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	μ (Debye)	ΔE (eV)
2-PTH	-8,59	1,54	0,272	-10,13
3-PTH	-8,70	1,44	6,45	-10,14
4-PTH	-9,38	1,07	2,18	-10,45

L'équation de régression calculée reliant la R_t , dans le cas de HCl 1M, aux indices chimiques quantiques de la molécule est :

$$R_t = 147,13 + (6,15 \cdot 10^5 E_{\text{HOMO}} + 3,83 \cdot 10^5 E_{\text{LUMO}} + 4,32 \cdot 10^5 \mu) C_{\text{inh}} \quad (3.3)$$

$N = 12 \quad R = 0,93 \quad F_{\text{obs}} = 13,44 \quad F_{(0,99)} = 7,59$

où R est le coefficient de régression, F est la valeur du Fischer obtenue, et $F_{0,99}$ est la valeur du Fischer théorique pour une équation de régression à trois variables [24]. La corrélation entre les valeurs de R_t mesurées et celles calculées à l'aide du modèle proposé est présentée sur la figure 3.10. Nous constatons qu'il y a une bonne corrélation avec un coefficient de régression $R = 0,93$ et une valeur de Fischer $F = 13,44$, ce qui montre que l'équation de régression obtenue est significative.

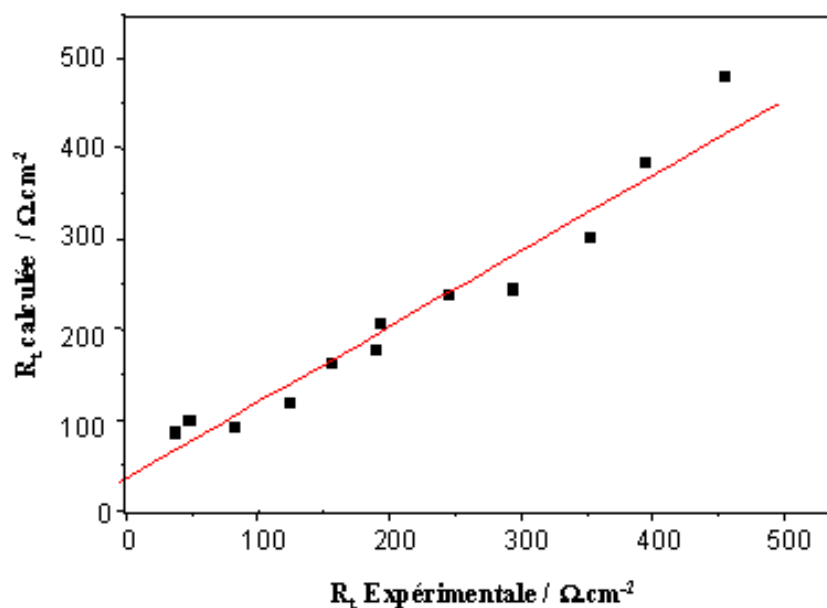


Figure 3.10. Résistance de transfert de charges calculée (équation 3.3) en fonction de la résistance de transfert de charges mesurée en milieu chlorhydrique pour les *n*-PTH.

Les équations de régression calculées, dans le cas de H_2SO_4 0,5M et HClO_4 1M, sont données respectivement par les formules 3.4 et 3.5 :

$$R_t = 42,3 + (8,91 \cdot 10^3 E_{\text{HOMO}} + 7,81 \cdot 10^4 E_{\text{LUMO}} + 3,65 \cdot 10^3 \mu) C_{\text{inh}} \quad (3.4)$$

$$N = 12 \quad R = 0,96 \quad F_{\text{obs}} = 31 \quad F_{(0,99)} = 7,59$$

$$R_t = 150 + (-3,92 \cdot 10^4 E_{\text{HOMO}} - 2,31 \cdot 10^5 E_{\text{LUMO}} + 7,98 \cdot 10^3 \mu) C_{\text{inh}} \quad (3.5)$$

$$N = 12 \quad R = 0,97 \quad F_{\text{obs}} = 41 \quad F_{(0,99)} = 7,59$$

Comme dans le cas de l'acide chlorhydrique, les valeurs de R_t calculées en utilisant le modèle LR modifié, pour une gamme de concentration de 2×10^{-4} M à 12×10^{-4} M, illustrent une corrélation très significative avec les valeurs de R_t expérimentales des *n*-PTH ($R = 0,96$ pour H_2SO_4 0,5M et $R = 0,97$ pour HClO_4 1M). Les figures 3.11 et 3.12 confirment cette bonne corrélation. D'autre part, les coefficients de E_{HOMO} et E_{LUMO} sont négatifs, dans le cas de l'acide perchlorique (équation 3.5), cela peut être attribué à l'effet stimulateur de corrosion des deux isomères à savoir le 2-PTH et le 4-PTH.

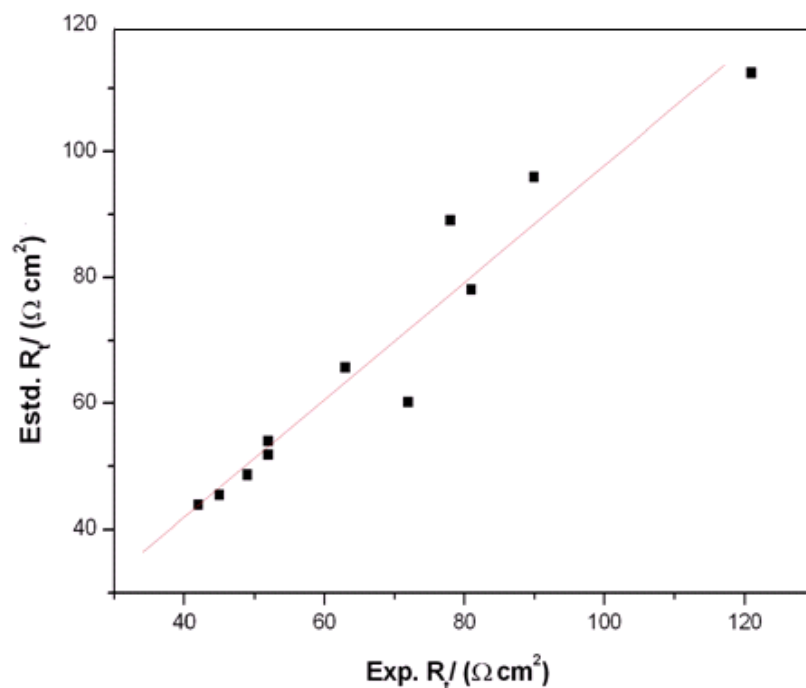


Figure 3.11. Résistance de transfert de charges calculée (équation 3.4) en fonction de la résistance de transfert de charges mesurée en milieu sulfurique pour les *n*-PTH.

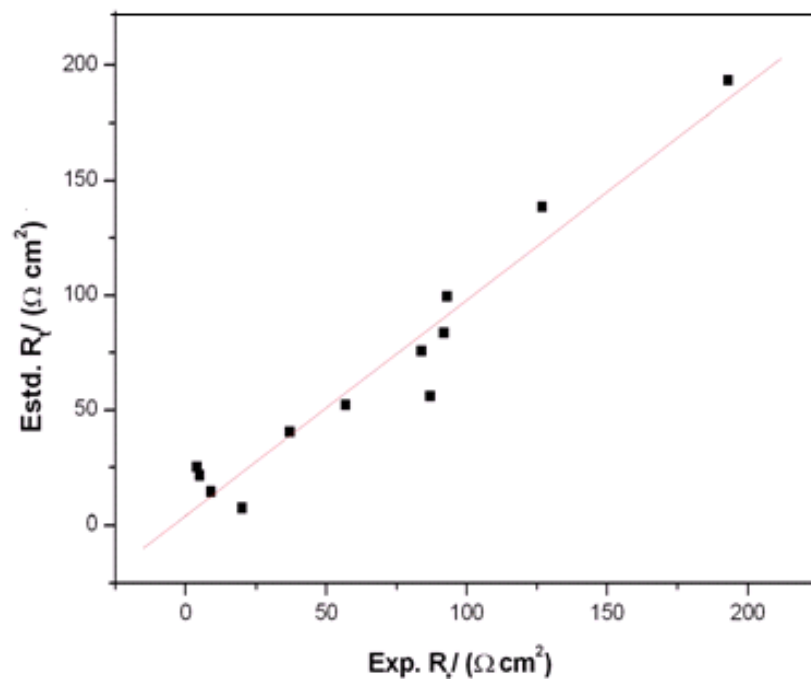


Figure 3.12. Résistance de transfert de charges calculée (équation 3.5) en fonction de la résistance de transfert de charges mesurée en milieu perchlorique pour les *n*-PTH.

III.1.5. Conclusion

Les pyridylthiadiazoles sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, même à faibles concentrations. Les *n*-PTH sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5M, cela est dû probablement au fait que les ions Cl⁻ s'adsorbent plus que les ions SO₄²⁻ sur la surface métallique, ce qui induit une forte adsorption des cations organiques sur les sites actifs de la surface métallique. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice des *n*-PTH en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H₂SO₄. Le 3-PTH est plus performant que le 2-PTH et le 4-PTH en milieu HCl 1M et en milieu H₂SO₄ 0,5M. En effet des efficacités supérieures à 96% ont été trouvées pour la concentration 12×10^{-4} en milieu acide chlorhydrique. L'action inhibitrice des *n*-PTH dépend de leur concentration, de la position de l'atome de l'azote dans le cycle pyridyle et de la nature de l'acide. L'évaluation du pouvoir inhibiteur de la famille *n*-PTH a révélé que le 3-PTH est l'inhibiteur le plus efficace dans les conditions décrites précédemment dans les trois acides. En milieu perchlorique, l'efficacité inhibitrice du 3-PTH est d'autant plus importante que la concentration augmente, cependant en présence de 2-PTH ou de 4-PTH, l'accélération de la corrosion de l'acier est observée, en particulier, à faible concentration. L'identification du résidu obtenu, après immersion de l'acier dans la solution acide en présence du 2-PTH ou du

4-PTH prouve qu'il y a formation d'un complexe non adhérent sur la surface du métal. Il y a éventuellement une partie qui demeure sur la surface mais qui n'apparaît qu'à fortes concentrations. Les *n*-PTH agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir en milieu HCl et en milieu H₂SO₄. En utilisant le QSAR basé sur l'approche semi-empirique, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur en milieu acide.

III.2. Etude de l'effet de la position de l'atome de soufre dans l'entité thiadiazole sur l'activité inhibitrice

Le but de cette étude est de comparer le pouvoir inhibiteur des deux isomères du thiadiazoles, à savoir le 1,2,4-thiadiazole et le 1,3,4-thiadiazole, afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et l'influence de la position de l'atome de soufre dans le cycle pentaatomique "thiadiazole". Le substituant est identique pour les deux thiadiazoles, c'est le groupement 3-pyridyle. Pour ce faire, nous avons évalué les propriétés inhibitrices du 2,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD) en milieu HCl 1M, en utilisant la gravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et les comparer à celles du 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (3-PTH).

III.2.1. Etude comparative

La figure 3.10 montre les structures moléculaires du 3-PTHD et du 3-PTH. La synthèse du 3-PTHD a été réalisée selon la méthode décrite par Forlani et coll. [26].

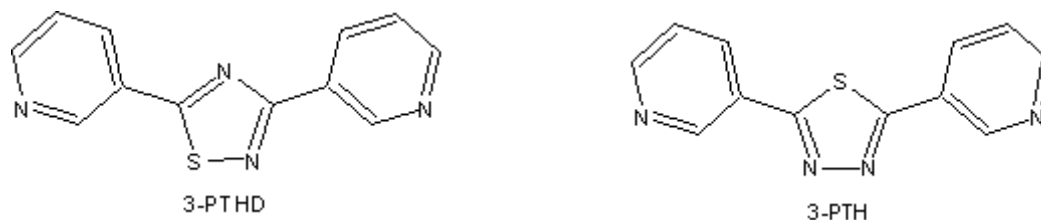


Figure 3.13. Structures moléculaires du 3-PTHD et 3-PTH.

L'étude de l'action inhibitrice du 3-PTHD sur la corrosion de l'acier en milieu acide par gravimétrie est effectuée à 30°C pour une durée d'immersion de 24 heures. Les valeurs de la

vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ($E\%$), calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations de 3-PTHD en milieu HCl 1M, sont rassemblées dans le tableau 3.5.

Nous remarquons que, la vitesse de corrosion diminue avec la concentration en inhibiteur tandis que l'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 98,3 % en présence de 12×10^{-4} M de 3-PTHD. La comparaison des propriétés inhibitrices des deux isomères, à savoir le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole (3-PTHD) et le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (3-PTH), révèle que le 3-PTHD est légèrement plus efficace que le 3-PTH (tableau 3.5). Le même comportement a été également observé en milieu sulfurique normal [26].

Tableau 3.5. Paramètres de corrosion obtenus par perte de poids et SIE pour l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de 3-PTHD et 3-PTH à 30°C

Conc. Inhibiteur (10^{-4} M)	Perte de poids		SIE	
	W ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	E (%)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	E (%)
HCl 1M	5,38	—	16	—
3-PTHD				
2	0,20	96,2	471	96,6
4	0,18	96,6	480	96,7
8	0,15	97,2	735	97,8
12	0,09	98,3	763	97,9
3-PTH				
2	0,29	94,6	295	94,5
4	0,26	95,2	353	95,4
8	0,19	96,4	395	96,0
12	0,17	97,3	459	96,5

Afin de confirmer ces résultats obtenus par gravimétrie, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 3.5. Les tailles des boucles capacitatives augmentent avec une concentration croissante en inhibiteur [26]. Les valeurs de résistances de charges, obtenues en présence de 3-PTHD, confirment un pouvoir protecteur excellent contre la corrosion de l'acier en milieu acide. Comme il a été montré par les mesures de perte de poids, le 3-PTHD est légèrement

plus efficace que le 3-PTH pour lutter contre la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire (tableau 3.5).

Ainsi, la comparaison des propriétés inhibitrices des deux isomères (3-PTHD et 3-PTH) montre clairement que l'aptitude de la molécule à inhiber la corrosion de l'acier dépend essentiellement de la position de l'atome de soufre dans le cycle thiadiazole [26].

Afin de trouver une explication rationnelle à ce résultat, des calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la méthode *ab-initio* Hartree–Fock au niveau RHF (Restricted Hartree Fock) à l'aide du logiciel Spartran Pro V. 1.05 package pour PC (Irvine Inc.).

III.2.2. Calculs théoriques

Les indices chimiques quantiques, E_{LUMO} , E_{HOMO} et le moment dipolaire (μ) de 3-PTH et 3-PTHD sont reportés dans le tableau 3.6. L'analyse de ces résultats ne permet pas d'établir une corrélation directe entre les paramètres quantiques et le pouvoir inhibiteur des deux isomères testés.

Tableau 3.6. Indices chimiques quantiques calculés pour 3-PTHD et 3-PTH

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)
3-PTH	-8,7	1,44	-10,14	6,46
3-PTHD	-8,82	1,45	-10,27	4,68

De plus, les valeurs d'énergies, LUMO et HOMO, calculées pour les deux molécules (3-PTHD et 3-PTH) montrent une légère différence en valeurs calculées. Cependant, la différence principale entre ces deux molécules est la répartition de la densité HOMO qui est localisée sur l'atome de soufre du cycle thiadiazole dans le cas de la molécule 3-PTH, tandis que pour la molécule 3-PTHD, elle est distribuée tout au long du cycle thiadiazole et sur les carbones du pyridyle (figure 3.14). Cette distribution assure une forte adsorption sur la surface de l'acier et par conséquent une inhibition élevée de la corrosion de l'acier en milieu acide.

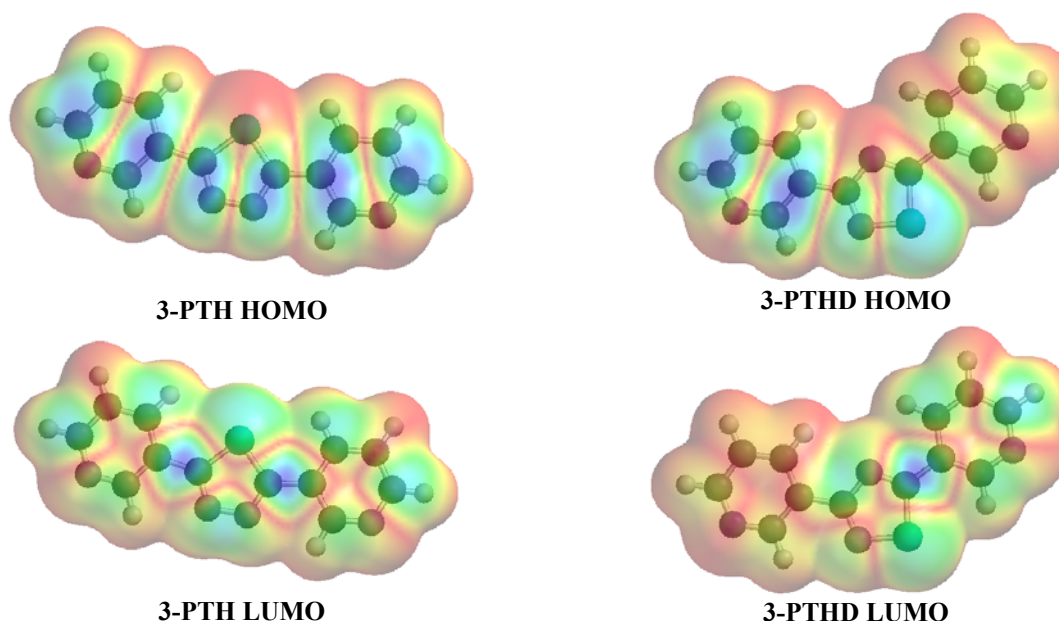


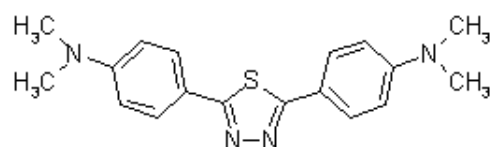
Figure 3.14. Répartition de la densité HOMO et LUMO du 3-PTHD et 3-PTH.

III.3. Etude de l'effet donneur-attracteur du substituant de l'entité 1,3,4-thiadiazole contre la corrosion de l'acier en milieu acide

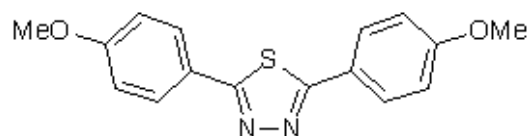
Le but de cette étude est de déterminer l'effet de la substitution de l'atome d'hydrogène, en position para du substituant phényle de l'entité 1,3,4-thiadiazole, par des groupements donneurs ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{CH}_3$) ou attracteurs ($-\text{Cl}$; $-\text{NO}_2$), sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique molaire. Ainsi, nous pouvons établir une corrélation entre les propriétés inhibitrices de différents thiadiazoles dissubstitués testés et leurs structures moléculaires.

III.3.1. Etudes électrochimiques des thiadiazoles dissubstitués

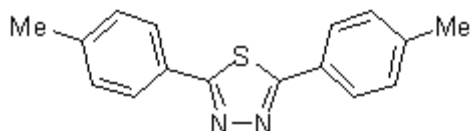
L'évaluation des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier par différents thiadiazoles dissubstitués (figure 3.15) a été réalisée notamment à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les conditions expérimentales utilisées sont décrites précédemment [27]. Trois familles sont étudiées à savoir: les thia-donneurs (4-DATH, 4-MTH, 4-MPTH), les thia-attracteurs (4-CPTH, 4-NPTH) et finalement le diphenylthiadiazole non substitué (DPTH). La synthèse de ces composés hétérocycliques a été effectuée selon la même procédure qu'auparavant [1].



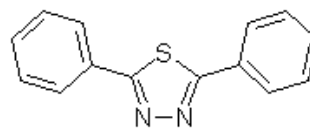
2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-DATH)



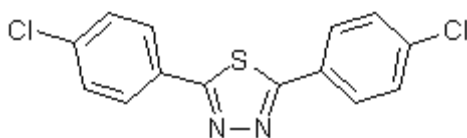
2,5-bis(4-méthoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MTH)



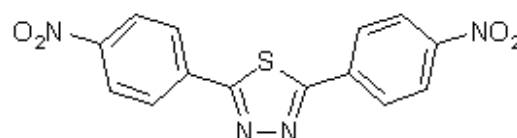
2,5-bis(4-méthylphenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-MPTH)



2,5-bis(phényl)-1,3,4-thiadiazole (DPTH)



2,5-bis(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-CPTH)



2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazole (4-NPTH)

Figure 3.15. Structures moléculaires des différents thiadiazoles testés.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_t) et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des thiadiazoles testés dans HCl 1M sont réunies dans le tableau 3.7.

Lorsque la concentration des thiadiazoles dissubstitués augmente dans le milieu corrosif (HCl 1M), la résistance de transfert de charges (R_t) augmente et atteint une valeur maximale de $755,75 \Omega \text{ cm}^2$ pour une concentration de $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ dans le cas de 4-MTH (tableau 3.7). En revanche pour des concentrations faibles de 4-NPTH et 4-CPTH, les valeurs de R_t sont plus faibles que celle du blanc (HCl 1M). Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs, par exemple dans le cas du 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole [19], 3,5-bis(4-chloro)-4H-1,3,4-triazole [28] et 4-nitropyrazole [29]. Cela a été expliqué dans le cas du 4-nitropyrazole par la diffusion, due à la désorption de ce composé avec une implication partielle de l'adsorption des molécules d'eau [30] ou par la réduction électrochimique du groupement nitro [31].

Tableau 3.7. Valeurs de R_t et de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des thiadiazoles dissubstitués à 30°C

Composé	Concentration (10 ⁻⁴ M)	N° d'expérience (i)	R_t (Ω cm ²)	E (%)
Blanc	0	—	16	—
4-DATH	0,25	1	175,69	90,9
	0,5	2	316,95	95,9
	1,0	3	578,89	97,2
	1,5	4	619,18	97,4
4-MTH	0,25	5	292,34	94,5
	0,5	6	483,12	96,7
	1,0	7	733,94	97,8
	1,5	8	755,75	97,9
4-MPTH	0,25	9	116,12	86,2
	0,5	10	243,03	93,4
	1,0	11	244,77	93,5
	1,5	12	360,74	95,6
DPTH	0,25	13	44,68	64,2
	0,5	14	48,46	67,0
	1,0	15	85,47	81,3
	1,5	16	175,76	90,9
4-CPTH	0,25	17	11,48	-39,4
	0,5	18	13,32	-20,1
	1,0	19	17,67	9,4
	1,5	20	22,72	29,6
4-NPTH	0,25	21	13,32	-20,1
	0,5	22	17,68	9,5
	1,0	23	22,75	29,7
	1,5	24	35,41	54,8

L'aptitude de la molécule de s'adsorber sur la surface de l'acier dépend du groupement dans la position para du substituant phénylique. En effet, il s'avère que le remplacement de l'atome d'hydrogène en position para dans la molécule DPTH par un groupement donneur ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{OCH}_3$ ou $-\text{CH}_3$) ou attracteurs ($-\text{Cl}$ ou $-\text{NO}_2$) se traduit respectivement par une augmentation ou une diminution du pouvoir inhibiteur. Cela peut être attribué à l'effet inducteur donneur ou attracteur d'électron, qui, en fonction des groupements introduits, augmente ou diminue la densité électronique autour des sites d'adsorption. Le même comportement a été observé dans le cas des 4H-1,2,4-triazoles dissubstitués [32] et les-1,3,4-oxadiazoles dissubstitués [19,33,34].

Ainsi, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des thiadiazoles étudiés et atteint une valeur maximale le cas de 4-MTH (tableau 3.7). En effet, $E(\%)$ des trois familles testées évolue dans le sens suivant: 4-CPTH < 4-NPTH < DPTH < 4-MPTH < 4-DATH < 4-MTH. Notons que le 4-CPTH et le 4-NPTH se comportent comme accélérateurs de la corrosion à faibles concentrations et inhibiteurs faiblement efficaces de la corrosion à fortes concentrations, en particulier le 4-CPTH. Ce phénomène a été attribué, par Donahue et coll., à la formation de complexe instables, faisant intervenir les composés organiques et les produits intermédiaires de la réaction de dissolution de métal tel que $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ [16]. Dans le même sens, Hackerman et coll. ont attribué l'effet accélérateur du 4-nitropyrazole (NOP) à la réaction de ce dernier avec la surface du fer en présence de HCl pour former un complexe soluble de type $[\text{FeCl}_x(\text{OH})_y(\text{NOP})_z]_n$ [29]. L'instabilité de ce complexe provoque son départ, ce qui favorise l'exposition de la surface métallique au milieu corrosif et par conséquent facilite le processus de corrosion d'une façon continue.

III.3.2. Corrélation structure activité anti-corrosion pour les thiadiazoles dissubstitués

Les mesures électrochimiques ont montré que la substitution de l'atome d'hydrogène, en position para du substituant phényle de l'entité 1,3,4-thiadiazole, par des groupements, donneurs ou attracteurs se traduit respectivement par une augmentation ou une diminution du pouvoir inhibiteur des thiadiazoles dissubstitués testés en milieu acide. Afin de comprendre ce comportement, des calculs théorique ont été réalisés à l'aide de la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p), en utilisant le logiciel Gaussian 03. Les valeurs de différents indices chimiques quantiques des thiadiazoles dissubstitués, à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du band gap ΔE et le moment dipolaire (μ) sont rassemblées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8. Les indices chimiques quantiques calculés pour les différents thiadiazoles testés

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	μ (Debye)	ΔE (eV)
4-DATH	-4,73	-1,14	3,25	-3,59
4-MTH	-5,85	-1,74	2,6	-4,11
4-MPTH	-5,38	-2,77	0,58	-2,61
DPTH	-6,06	-1,87	2,56	-4,19
4-CPTH	-6,25	-2,2	2,059	-4,05
4-NPTH	-7,04	-3,23	1,29	-3,81

L'analyse de ces calculs théoriques ne permet pas d'établir une corrélation directe entre chaque paramètre quantique et le pouvoir inhibiteur des thiadiazoles dissubstitués. Donc, nous avons utilisé le modèle LR [20,35], basé sur l'approche QSAR semi-empirique, pour pouvoir expliquer, au point de vue électronique, l'effet du substituant sur l'inhibition de la corrosion.

Ainsi, en utilisant le modèle LR, nous n'avons pas réussi à trouver une loi générale entre la structure moléculaire des trois familles étudiées et leur activité inhibitrice.

Ensuite, nous avons essayé de déterminer le comportement de chaque descripteur (E_{HOMO} , E_{LUMO} ou μ) pour toute la série des thiadiazoles dissubstitués, en tenant compte de la concentration dans le milieu acide, en fonction de l'inverse de la R_t . Ainsi, nous avons mis en évidence l'existence de corrélations différentes, distinguant chaque famille. En effet, nous pouvons constater sur les figures (3.16–3.18), que pour chaque descripteur, les trois familles se dégagent systématiquement. Ceci explique que les trois familles étudiées, à savoir les thia-donneurs (4-DATH, 4-MTH, 4-MPTH), les thia-attracteurs (4-CPTH, 4-NPTH) et le DPTH, se comportent de façon complètement différentes par rapport aux descripteurs de la molécule.

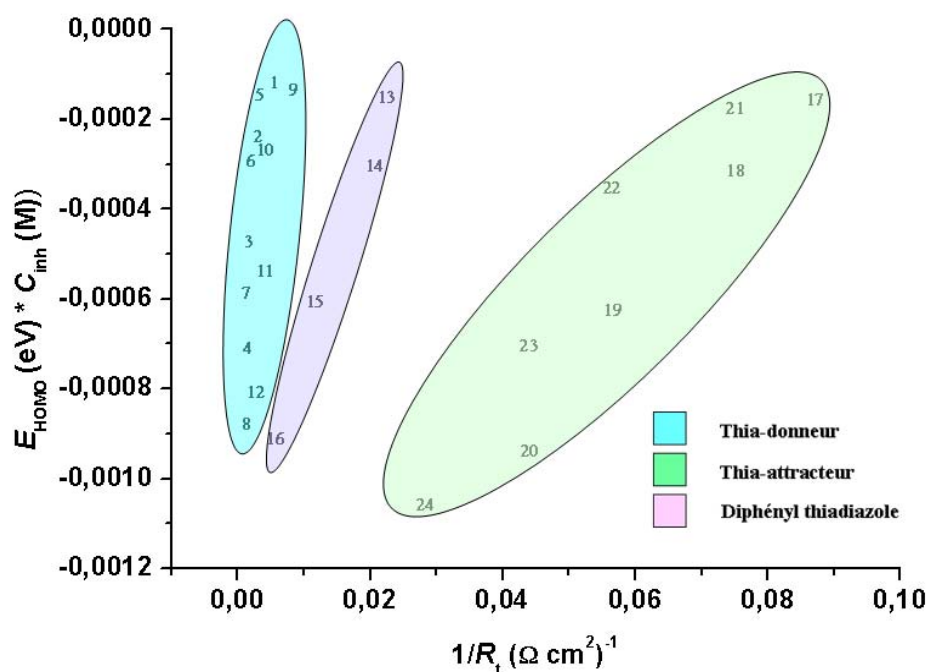


Figure 3.16. Contribution de E_{HOMO} des thiadiazoles dissubstitués en fonction de $1/R_t$.

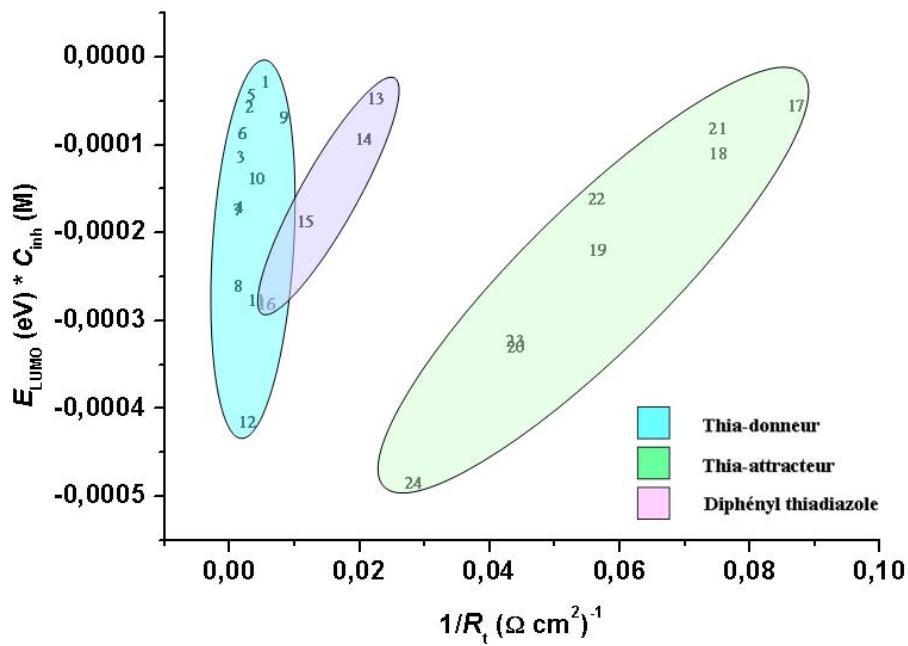


Figure 3.17. Contribution de E_{LUMO} des thiadiazoles dissubstitués en fonction de $1/R_t$.

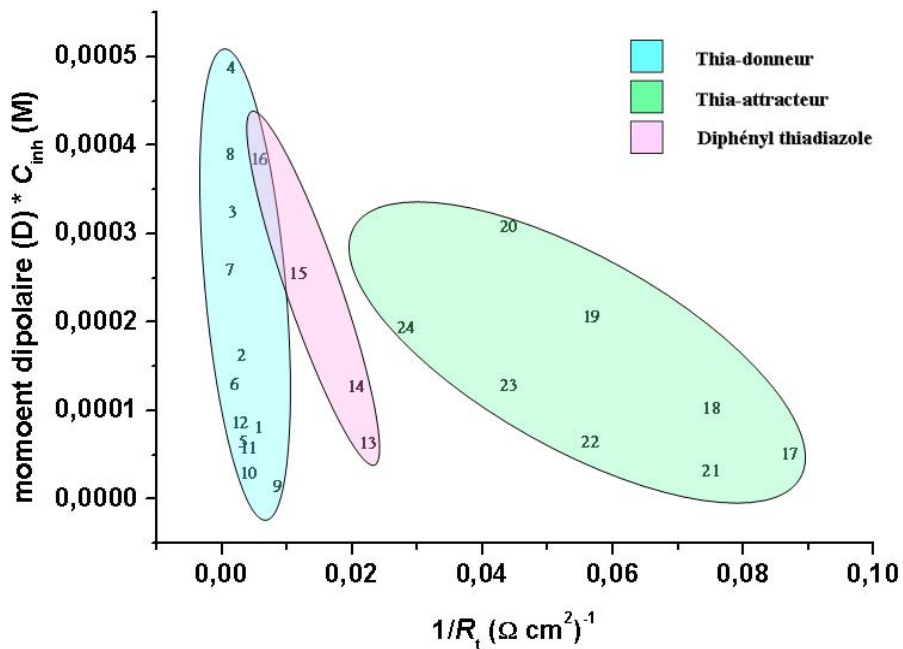


Figure 3.18. Contribution du moment dipolaire (μ) des thiadiazoles dissubstitués en fonction de $1/R_t$.

En revanche, nous pouvons établir des corrélations en utilisant le modèle LR pour chaque famille séparément. Ainsi, une loi a été obtenue pour la famille thia-donneurs, en fonction de E_{HOMO} , E_{LUMO} et le moment dipolaire μ , avec des coefficients négatifs pour E_{HOMO} et μ , et positif pour E_{LUMO} .

L'équation de régression calculée est la suivante :

$$R_t = 139,7 + (-3,01 \cdot 10^6 E_{\text{HOMO}} + 5,11 \cdot 10^6 E_{\text{LUMO}} - 1,57 \cdot 10^6 \mu) C_{\text{inh}} \quad (3.6)$$

$$N = 12 \quad R = 0,95 \quad F_{\text{obs}} = 27 \quad F_{(0,99)} = 7,59$$

La corrélation entre les valeurs mesurées et calculées de $1/R_t$ est excellente, avec un coefficient de corrélation $R = 0,95$ et une valeur de Fischer $F = 27$ (Figure 3.19). Ainsi, nous pouvons déduire que pour la famille thia-donneur, le pouvoir inhibiteur dépend à la fois des trois descripteurs de la molécule (E_{HOMO} , E_{LUMO} ou μ).

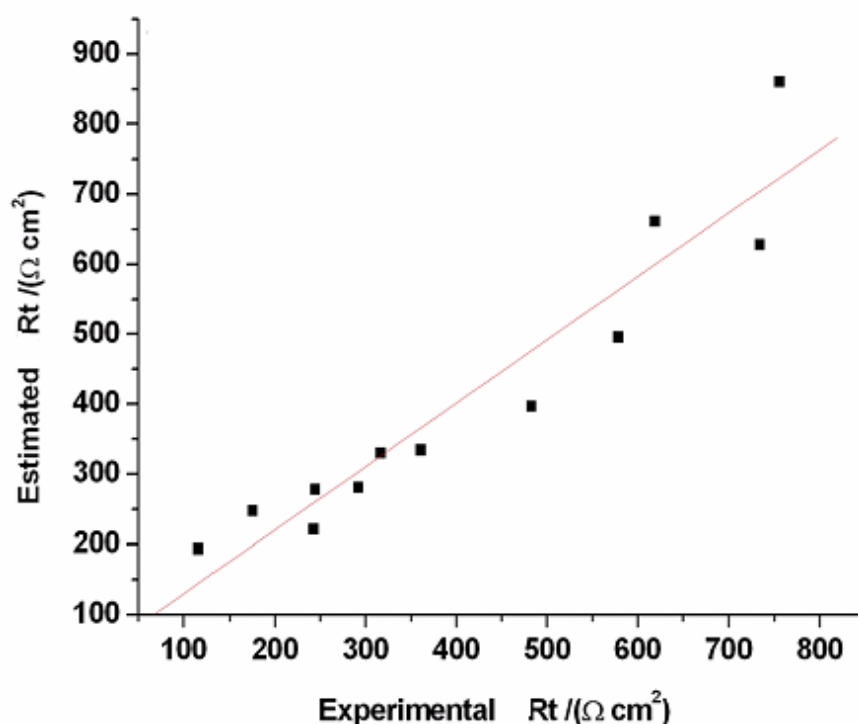


Figure 3.19. R_t calculée (équation 3.6) en fonction de $1/R_t$ mesurée en milieu chlorhydrique molaire pour la famille thia-donneur.

Par contre, il n'existe pas de corrélation entre les valeurs de $1/R_t$ et les indices chimiques quantiques, à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} et μ , pour la famille des thia-attracteur. Nous avons donc essayé une seconde possibilité : la détermination de l'influence de chaque paramètre en calculant l'équation du QSAR pour chaque descripteur. Parmi les trois possibilités, une seule équation de régression est trouvée avec une excellente corrélation $R = 0,97$ et une valeur de Fisher de l'ordre $F = 88$.

$$1/R_t = 0,087 + (128,15 E_{\text{LUMO}}) C_{\text{inh}} \quad (3.7)$$

$$N = 8 \quad R = 0,97 \quad F_{\text{obs}} = 88 \quad F_{(0,99)} = 8,64$$

La corrélation entre les valeurs de $1/R_t$ mesurées et celles calculées est présentée sur la figure 3.20. Ce résultat montre que le moment dipolaire, de même que E_{HOMO} , n'ont pas ou peu d'influence sur le mode d'action de cette famille. Il dépend seulement de la E_{LUMO} et par conséquent, le pouvoir accélérateur de la corrosion à faibles concentrations ou inhibiteur à fortes concentrations, dépend essentiellement de l'énergie LUMO, qui est responsable dans ce cas du transfert de charges. Dans ces conditions, la formation du complexe soluble entre l'agent d'inhibition (4-NPTH ou 4-CPTH) et les espèces d'hydroxyde de fer est clairement nuisible à la protection de la surface contre la corrosion.

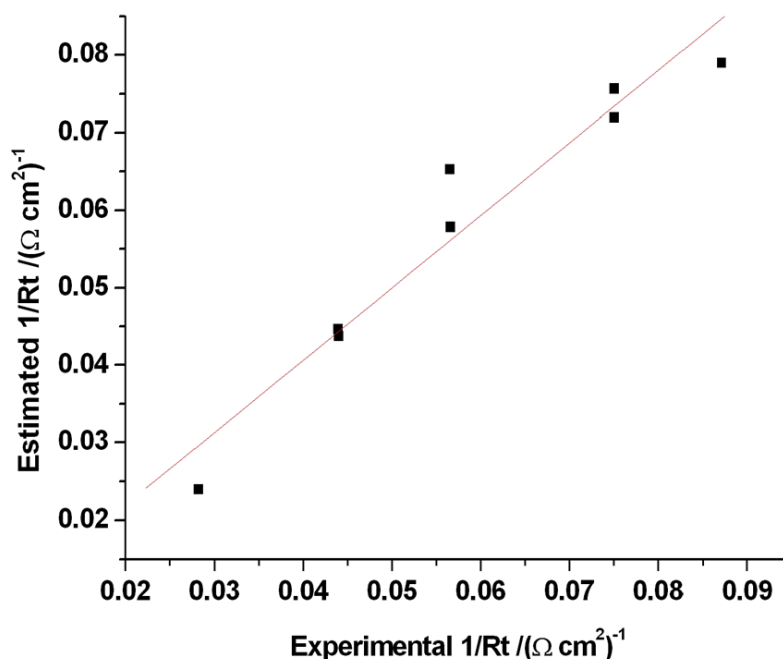


Figure 3.20. $1/R_t$ calculée (équation 3.7) en fonction de $1/R_t$ mesurée en milieu chlorhydrique molaire pour la famille thia-attracteur.

Bibliographie

- [1] M. Lebrini, F. Bentiss, M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **42**, 991 (2005).
- [2] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **43**, 2229 (2001).
- [3] J.O'.M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2237 (1991).
- [4] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4**, 387 (1964).
- [5] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).
- [6] M. El Azhar, M. Traisnel, B. Mernari, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, **185**, 197 (2002).
- [7] N. Hackerman, A.C. Makrids., *J. Phys. Chem.*, **59**, 707 (1955).
- [8] R. Riga, J.J. Verbist, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1545 (1983).
- [9] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Surf. Interf. Anal.*, **19** (1992) 33.
- [10] C-O.A. Olsson, P. Agrawal, M. Frey, D. Landolt, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 1211.
- [11] K.L. Tan, B.T.G. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh, *J. Mat. Sci.*, **27** 4056 (1992).
- [12] B. Schnyder, D. Alliata, R. Kötz, H. Siegenthaler, *Appl. Surf. Sci.*, **173**, 221 (2001).
- [13] T. Aramaki, M. Hagiwara, H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1896 (1987).
- [14] A. Frignani, G. Trabanelli, F. Zucchi, M. Zucchini, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, 1975, p. 652.
- [15] T.P. Hoar, R.P. Khera, Proc. 1st European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 3, 1961, p. 73.
- [16] F.M. Donahue, A. Akiyama, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1006 (1967).
- [17] A.V. Pevnena, V.V. Kuznetsov, E.A. Selezneva, V.P. Zhivopistesev, *Prot. Met.*, **13**, 381 (1977).
- [18] Z.A. Foroulis, Proc. 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 4, 1966, p. 652.
- [19] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **43**, 951 (2001).
- [20] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **48**, 1279 (2006).
- [21] K. Aramaki, M. Hagiwara, H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- [22] J.N. Wanklyn, C.J.P. Spruit, *Nature*, **169**, 928 (1952).
- [23] F. Bentiss, P. Roussel, H. Vezin, J.P. Wignacourt, M. Lagrenée, *Inorg. Chem.*, to be published (2006).
- [24] G.W. Snedecor, W.G. Cochran, *Statistical Methods*, Ames, IA: Iowa State University Press, 117 (1972).
- [25] L. Forlani, A. Lugli, C. Boga, A.B. Bonamartini Corradi, P. Sgarabotto, *J. Heterocyclic Chem.*, **37**, 63 (2000).
- [26] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, *Mat. Chem. Phys.*, **87**, 18 (2004).
- [27] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
- [28] M. Bouanis, Thèse – Eljadida, Maroc, 2001.
- [29] K. Babić-Samardžija, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Luttge, *Langmuir*, **21**, 12187 (2005).
- [30] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT Coating Tech.*, **1**, 88 (2004).
- [31] A. Tallec, R. Hazard, J. Suwinski, P. Wagner, *Pol. J. Chem.*, **74**, 1177 (2000).
- [32] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, accepted (2006).
- [33] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **44**, 2271 (2002).

[34] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).

[35] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **45**, 371 (2003).

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole

Les composés macrocycliques ont émergé récemment en tant que nouvelle et potentielle classe d'inhibiteurs de corrosion. Un aperçu de la littérature montre que, en dépit de la capacité élevée des composés macrocycliques de s'adsorber fortement sur la surface métallique, peu d'attention a été donnée sur l'utilisation de ces composés comme inhibiteurs de corrosion [1-7]. Dans la suite de notre travail sur le développement des dérivés de thiadiazole comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide [8-12], nous rapportons ici le comportement inhibiteur de nouveaux polyéthers macrocycliques, nommés *n*-MCTH, contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique molaire.

Ainsi, cette partie est consacrée à l'étude des propriétés inhibitrices de cinq polyéthers macrocycliques sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice de ces composés macrocycliques et le nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle. L'étude du pouvoir inhibiteur est conduite comme précédemment par utilisation des méthodes pondérales et électrochimiques. Les spectres d'impédance obtenus sont analysés pour établir le circuit équivalent adapté aux données de corrosion, également le mode d'adsorption de ces macrocycles est examiné. Ces résultats sont complétés avec des calculs théoriques afin de fournir une explication des différences entre les inhibiteurs testés. La corrélation entre l'efficacité d'inhibition et la structure de ces composés est également présentée.

IV.1. Etude gravimétrique

La figure 4.1 montre les structures moléculaires des cinq composés macrocycliques étudiés. La synthèse est effectuée selon la procédure décrite dans la partie A [13,14]. La corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de *n*-MCTH ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) a été étudiée en utilisant les mesures de perte de poids selon la procédure décrite précédemment [8].

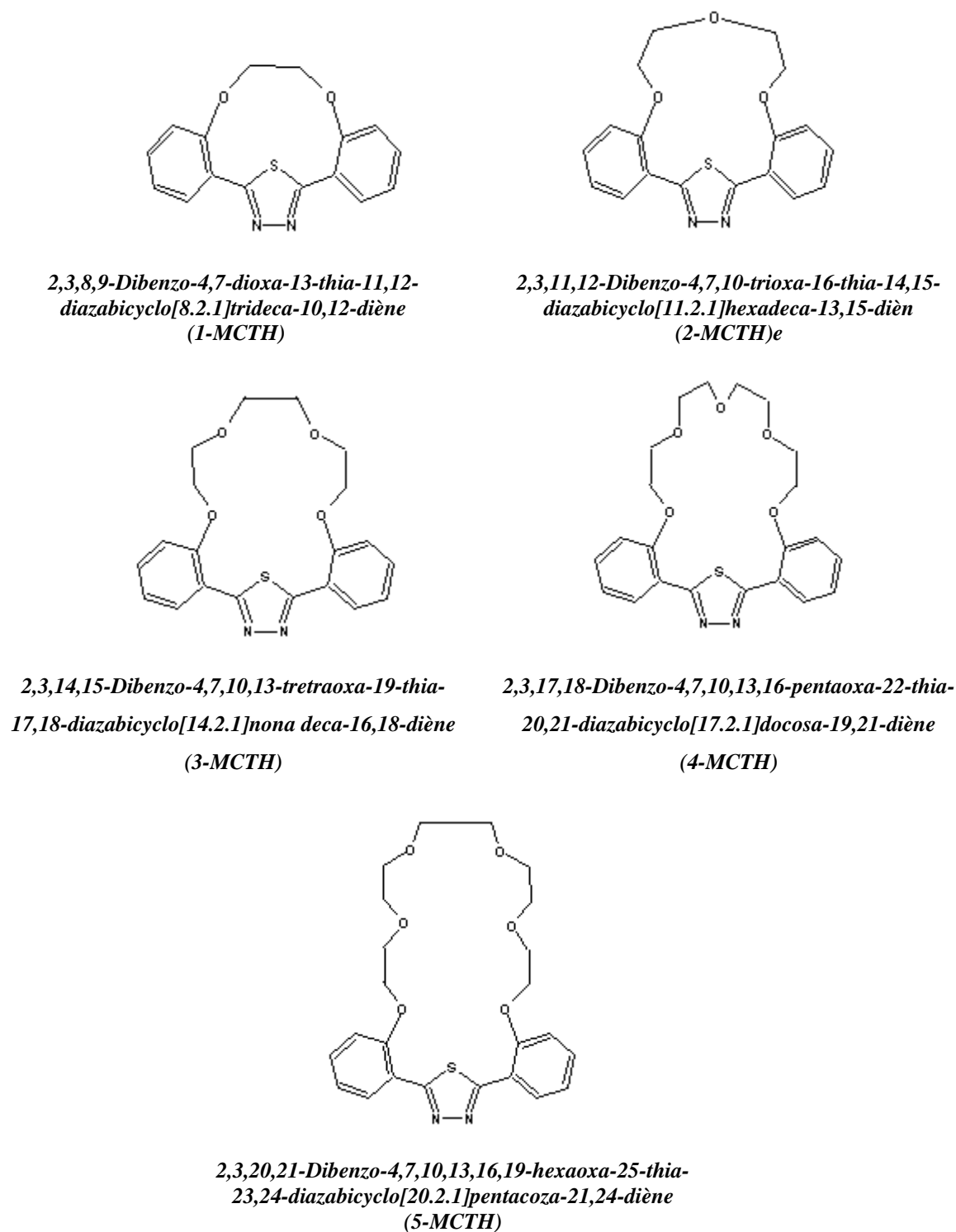


Figure 4.1. Structures moléculaires des macrocycles contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole.

Les valeurs des vitesses de corrosion (W) de l'acier et des efficacités inhibitrices $E(\%)$ des dérivés macrocycliques étudiés à différentes concentrations, après 24 heures d'immersion à 30°C, sont répertoriées dans le tableau 4.1. L'analyse de ces résultats révèle que tous ces

composés inhibent la corrosion de l'acier dans la solution corrosive HCl 1M même à très basses concentrations et que W diminue avec l'augmentation de la concentration à 30°C. En revanche, $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint une valeur maximale de 99.5 % pour le 5-MCTH à 10^{-4} M (tableau 4.1). Ainsi, nous déduisons que cet inhibiteur est le plus efficace de cette famille testée et que $E(\%)$ évolue dans l'ordre suivant : 5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH. La différence entre leur action inhibitrice peut être expliquée par le nombre d'atomes d'oxygène présent dans l'anneau du polyéther.

L'étude par gravimétrie a montré que ces polyéthers macrocycliques sont d'excellents inhibiteurs pour la corrosion de l'acier en milieu acide, cependant, elle ne permet pas de déterminer leur mode d'action. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition des n -MCTH, une étude détaillée, employant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été menée.

Tableau 4.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de n -MCTH à 30°C

Composé	Concentration (M)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E (%)
Blanc	—	5,38	—
1-MCTH	1×10^{-6}	2,15	60,0
	1×10^{-5}	0,47	91,3
	5×10^{-5}	0,25	95,4
	1×10^{-4}	0,12	97,7
2-MCTH	1×10^{-6}	1,59	70,4
	1×10^{-5}	0,40	92,6
	5×10^{-5}	0,14	97,4
	1×10^{-4}	0,053	99,0
3-MCTH	1×10^{-6}	1,45	73,0
	1×10^{-5}	0,32	94,1
	5×10^{-5}	0,096	98,2
	1×10^{-4}	0,053	99,0
4-MCTH	1×10^{-6}	1,22	77,3
	1×10^{-5}	0,17	96,8
	5×10^{-5}	0,048	99,1
	1×10^{-4}	0,043	99,2
5-MCTH	1×10^{-6}	1,07	80,1
	1×10^{-5}	0,048	99,1
	5×10^{-5}	0,032	99,4
	1×10^{-4}	0,026	99,5

IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 24 heures d'immersion à 30°C pour différentes concentrations en *n*-MCTH. Les diagrammes de Nyquist sont présentés dans le cas de 1-MCTH sur la figure 4.2.

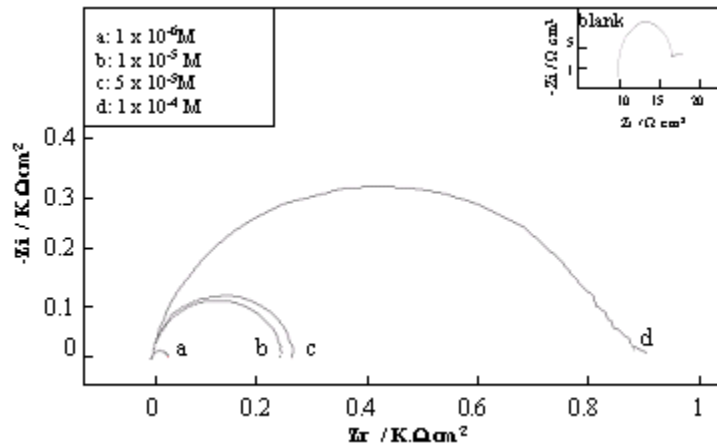


Figure 4.2. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 0,5M contenant différentes concentrations de 1-MCTH à 30°C.

Ces diagrammes sont représentés par des boucles capacitives plus ou moins aplanies, présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure 4.3). Ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [15]. En effet une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure 4.4, exemple représentatif); le même comportement est observé pour les autres macrocycles. Les tailles des boucles capacitives augmentent avec une concentration croissante en inhibiteur.

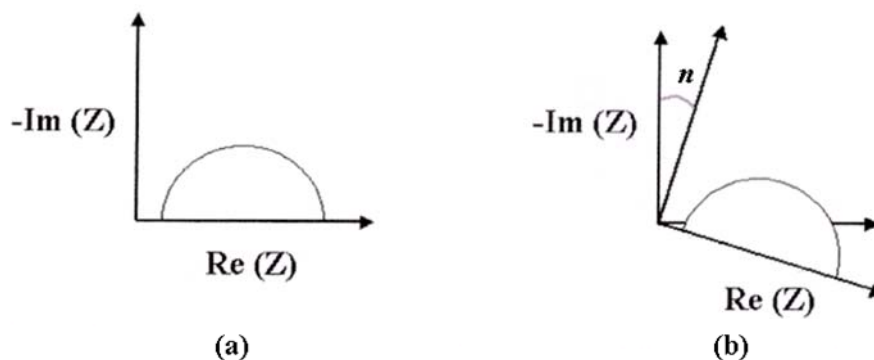


Figure 4.3. Déphasage n observé au niveau du repère du spectre: a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

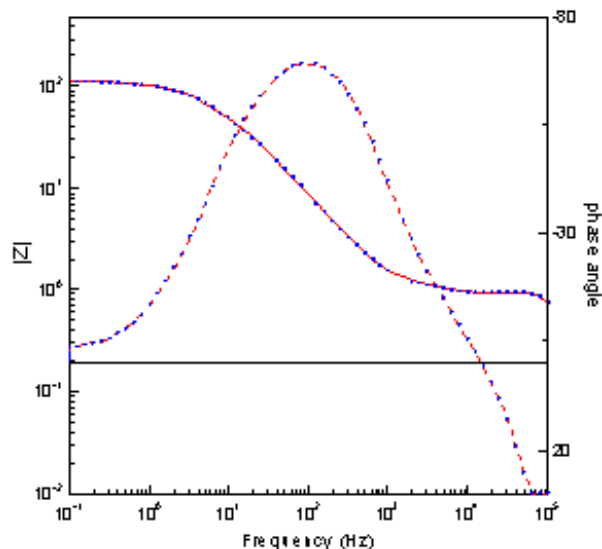


Figure 4.4. Diagramme de Bode pour l'acier en milieu HCl 1M contenant 10^{-4} M de 1-MCTH à 30°C.

Dans la majorité des travaux, le déphasage n est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure 4.5. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [16]

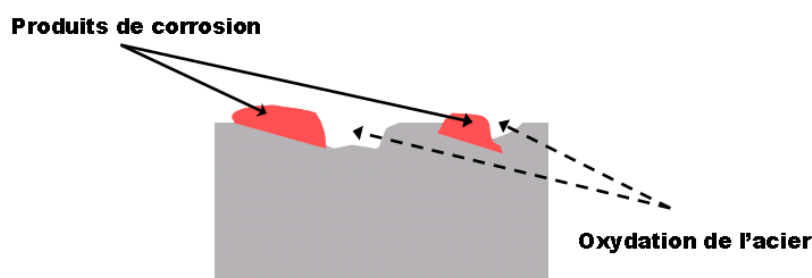


Figure 4.5. Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des impuretés ou des dislocations [17-19], à l'adsorption de l'inhibiteur [20,21], à la formation d'une couche poreuse, à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [22,23],... C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des

inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par l'équation suivante [17,24,25] :

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (4.1)$$

où A est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en rad s⁻¹) et $i^2 = -1$ est un nombre imaginaire et n est lié au déphasage [17,23]. Pour des nombres entiers de $n = 1, 0, -1$ la CPE est réduite respectivement à un condensateur plan (C), à une résistance (R) et à une inductance (L). Quand $n = 0,5$, il s'agit de l'impédance de Warburg (W).

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des n -MCTH est représenté sur la figure 4.6.d. Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_Ω), et de la résistance de transfert de charges (R_t). La valeur de la capacité est obtenue par l'équation 4.2 [26–28]:

$$C = (A.R^{1-n})^{1/n} \quad (4.2)$$

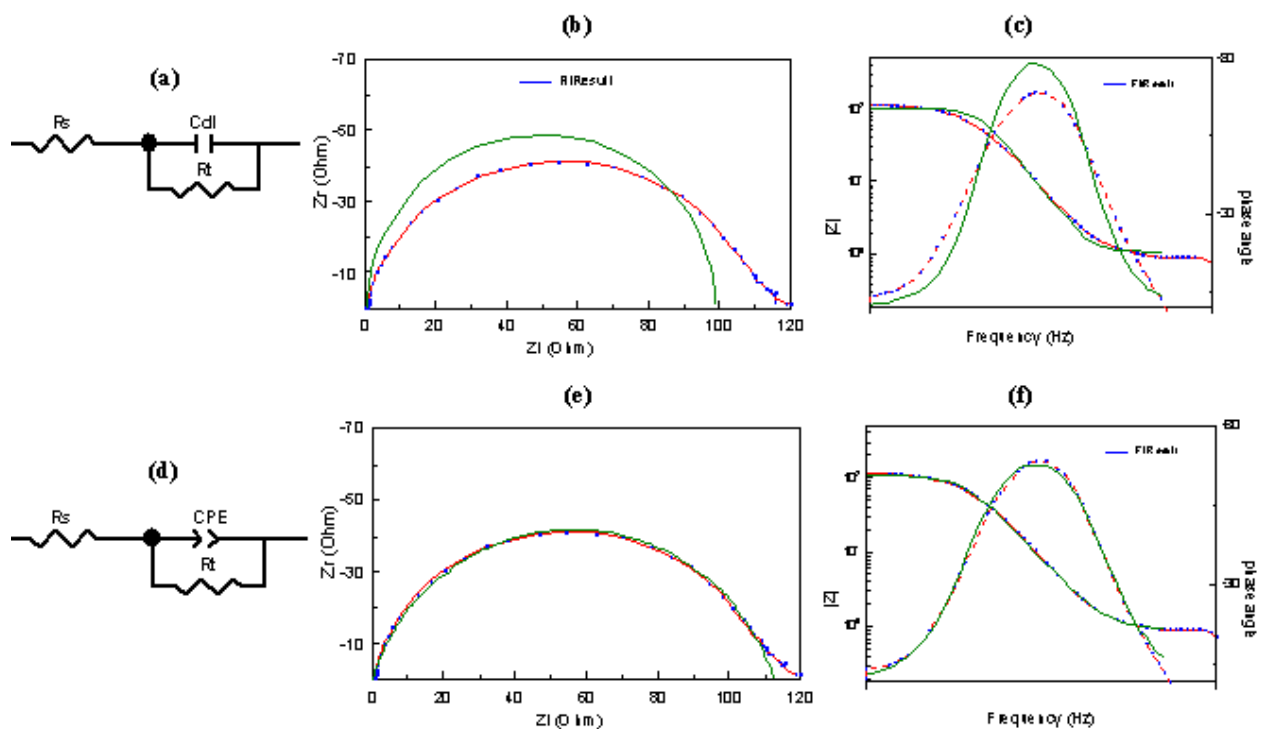


Figure 4.6. Models des circuits équivalents pour l'interface acier / HCl 1M + 10⁻⁴ M de 1-MCTH (a et d) et Diagrammes d'impédance correspondants: b et e, Représentations de Nyquist; c et f, Représentations de Bode; (···) courbe expérimentale; (—) courbe ajustée.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toute la série des macrocycles a été obtenu en utilisant le nouveau modèle. Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés. Les diagrammes de Nyquist et de Bode pour le 1-MCTH sont présentés, à titre d'exemple, respectivement sur la figure 6e et 6f. A titre comparatifs, les mêmes diagrammes ont été mal ajusté à l'aide du CEE classique (figure 6a) et sont présentés sur les figures 6b et 6c. Les valeurs de différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique en utilisant la CPE, à l'aide du programme *Zview*, sont répertoriées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de *n*-MCTH à 30°C

Inhibiteur	Conc. (M)	E_{rest} potentiel vs SCE (mV)	R_t (Ω cm ²)	A (s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻² 10 ⁻³)	C (μ F cm ⁻²)	n	E (%)
Blanc	0	-510	16,00	2,74	1862,82	0,82	
1-MCTH	1×10^{-6}	-494	29,47	0,73	528,17	0,87	62,7
	1×10^{-5}	-489	162,8	0,21	120,64	0,86	93,2
	5×10^{-5}	-490	255,19	0,18	143,01	0,93	95,7
	1×10^{-4}	-488	813,89	0,06	37,48	0,92	98,6
2-MCTH	1×10^{-6}	-488	39,22	0,62	424,27	0,87	71,9
	1×10^{-5}	-490	179,62	0,16	117,58	0,85	93,9
	5×10^{-5}	-491	400,23	0,068	48,17	0,91	97,2
	1×10^{-4}	-495	1039,64	0,051	26,61	0,91	98,9
3-MCTH	1×10^{-6}	-480	47,44	0,557	381,69	0,84	76,8
	1×10^{-5}	-478	239,11	0,153	109,67	0,91	95,3
	5×10^{-5}	-485	735,22	0,05	30,70	0,91	98,5
	1×10^{-4}	-491	1141,56	0,042	22,83	0,90	99,0
4-MCTH	1×10^{-6}	-487	52,13	0,225	86,47	0,82	78,9
	1×10^{-5}	-489	545,41	0,079	40,33	0,83	98,0
	5×10^{-5}	-492	1023,78	0,058	42,98	0,83	98,9
	1×10^{-4}	-491	1328,80	0,0457	25,72	0,90	99,2
5-MCTH	1×10^{-6}	-488	62,355	0,140	86,72	0,84	82,3
	1×10^{-5}	-478	1211,77	0,044	23,59	0,83	99,1
	5×10^{-5}	-487	1379,38	0,032	20,31	0,87	99,2
	1×10^{-4}	-490	1554,54	0,031	17,13	0,91	99,3

Lorsque la concentration en *n*-MCTH augmente dans le milieu corrosif (HCl 1M), R_t augmente conjointement à une diminution de la valeur de la capacité et du coefficient A . Ces

évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'acier et d'autre part une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. Ainsi, l'augmentation de la valeur de n avec la concentration, en comparaison avec celle obtenue dans le cas de HCl 1M, peut être expliquée par une certaine diminution de l'hétérogénéité de la surface, due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites d'adsorption les plus actifs [18].

En présence des n -MCTH, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 99,3 % dans le cas de 5-MCTH. En effet, le 5-MCTH est plus performant que les autres macrocycles et $E(\%)$ des dérivés macrocycliques testés évolue dans le sens suivant : 5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH. Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs de $E(\%)$ déterminées par gravimétrie et celles issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique (tableaux 4.1 et 4.2).

Ainsi, l'étude comparative des n -MCTH par différentes techniques montre que le pouvoir protecteur de l'acier contre la corrosion en milieu acide dépend essentiellement du nombre d'atomes d'oxygène présent dans l'anneau polyéther et par conséquent, le nombre de centres actifs qui contribuent à l'adsorption par l'intermédiaire de liaisons "donneur-accepteur" entre les électrons des doublets libres et les orbitales "d" non saturées du métal.

IV.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption peut être déterminée si le mode d'action de l'inhibiteur est dû principalement à l'adsorption sur la surface métallique (*càd* à son blocage). Le type de l'isotherme d'adsorption peut fournir des informations supplémentaires concernant les propriétés inhibitrices des composés testés.

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption des n -MCTH, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées à l'aide des mesures de perte de poids selon le rapport $E(\%)/100$ (les données gravimétriques sont obtenues après une durée d'immersion de 24 heures, considérée suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint) [29,30]. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avérée le meilleur modèle capable de décrire l'adsorption des polyéthers

macrocycliques étudiés. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation précédemment décrite (formule 1.13) [31].

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration de 1-MCTH est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 (figure 4.7). Le même comportement est observé dans le cas des autres composés macrocycliques. Les valeurs des pentes sont très proches de 1, confirmant que l'adsorption des n -MCTH en milieu chlorhydrique molaire obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ainsi, la constante d'équilibre (K) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire C_{inh}/θ (tableau 4.3). K est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) par l'équation (1.16) [32]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} pour les cinq macrocycles étudiés sont donc calculées et répertoriées dans le tableau 4.3. Les valeurs calculées de ΔG^0_{ads} sont plus négatives que -40 kJ mol^{-1} , révélant ainsi, que le mécanisme d'adsorption des dérivés macrocycliques sur l'acier en HCl 1M est typique de la chimisorption (tableau 4.4) [33,34]. En effet, la plus forte valeur négative de ΔG^0_{ads} obtenue dans le cas du 5-MCTH confirme que cet inhibiteur est fortement adsorbé sur la surface métallique, et par conséquent le plus efficace de cette nouvelle famille de polyéthers macrocycliques [35]. D'autre part, $|\Delta G^0_{ads}|$ des n -MCTH diminue dans l'ordre suivant : 5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH, traduisant la bonne corrélation avec l'évolution du pouvoir protecteur obtenu à l'aide des techniques électrochimiques et pondérales. Cette corrélation, entre ΔG^0_{ads} et le pouvoir inhibiteur, est en bon accord avec les résultats décrits par Szauer et coll. [36].

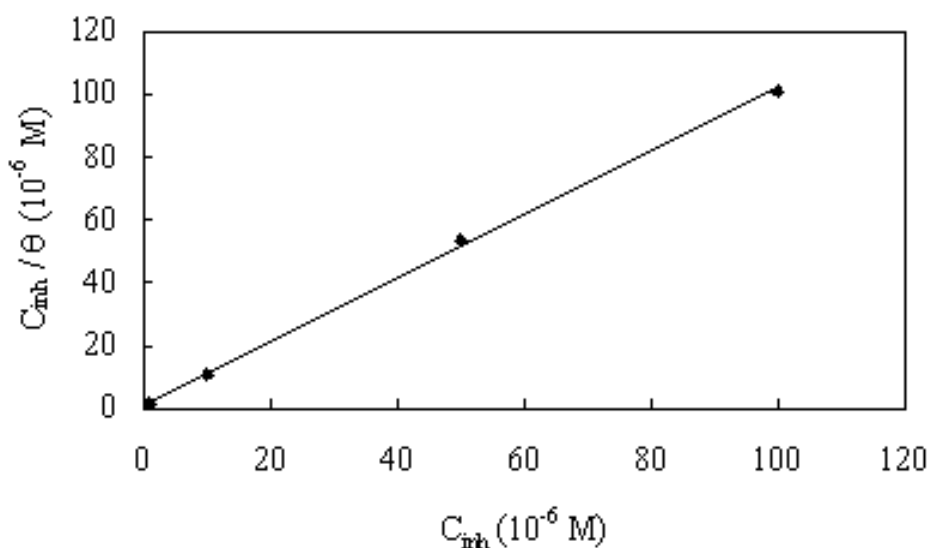


Figure 4.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 1-MCTH à 30°C.

Tableau 4.3. Les valeurs de K et ΔG_{ads}^0 des dérivés macrocycliques pour l'acier en milieu HCl 1M à 30°C

Composé	K (10^6 M^{-1})	ΔG_{ads}^0 (kJ mol^{-1})
1-MCHT	1,018	-44,94
2-MCHT	2,052	-46,71
3-MCHT	2,605	-47,31
4-MCHT	7,032	-49,81
5-MCHT	19,342	-52,36

IV.4. Corrélation structure activité anticorrosion

Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment, des calculs quantiques basés sur le QSAR (*Quantum structure–activity relationships*) ont été effectués, pour trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des différents composés macrocycliques testés. La géométrie des n -MCTH a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 03.

La différence structurale principale entre les cinq macrocycles est due aux modifications d'angle dièdres entre les cycles aromatiques et l'entité thiadiazole (C-C-C-S). Les valeurs de ces angles dièdres et des autres indices chimiques quantiques à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du band gap ΔE , le moment dipolaire (μ) et la surface moléculaire des n -MCTH sont rassemblées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4. Les indices chimiques quantiques calculés pour les polyéthers macrocycliques étudiés

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	Surface moléculaire (\AA^2)	Angle dièdre C–C–C–S (Degré)
1-MCTH	-6,04	-1,57	-4,47	5,37	301,85	-10,28
2-MCTH	-5,60	-1,36	-4,24	6,51	346,57	-2,87
3-MCTH	-5,61	-1,52	-4,09	4,89	395,88	3,67
4-MCTH	-5,55	-1,44	-4,11	6,70	459,54	9,05
5-MCTH	-5,66	-1,52	-4,14	5,04	515,27	19,665

Les structures et les potentiels électrostatiques pour les n -MCTH sont présentés sur les figures (4.8 à 4.12). L'analyse de ces paramètres quantiques permet d'établir une corrélation directe entre les valeurs de l'angle dièdre (C-C-C-S) et le pouvoir inhibiteur des n -MCTH. En effet, l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans l'anneau polyéther du macrocycle se traduit par l'accroissement de l'angle dièdre du macrocycle et par conséquent par une augmentation de son pouvoir inhibiteur.

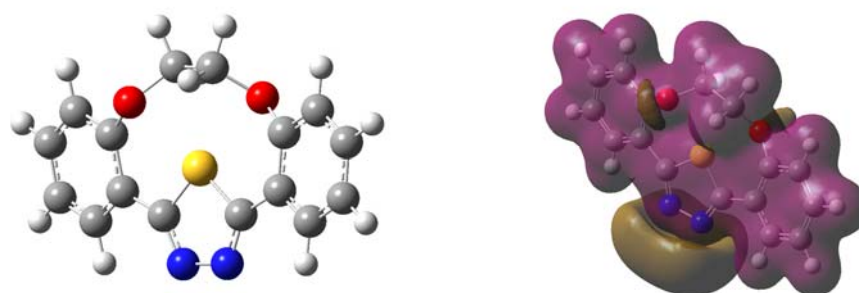


Figure 4.8. Structure et potentiel électrostatique « map » de 1-MCTH.

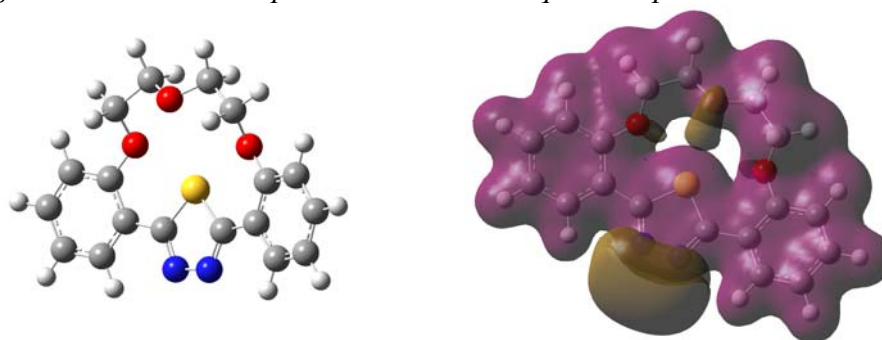


Figure 4.9. Structure et potentiel électrostatique « map » de 2-MCTH.

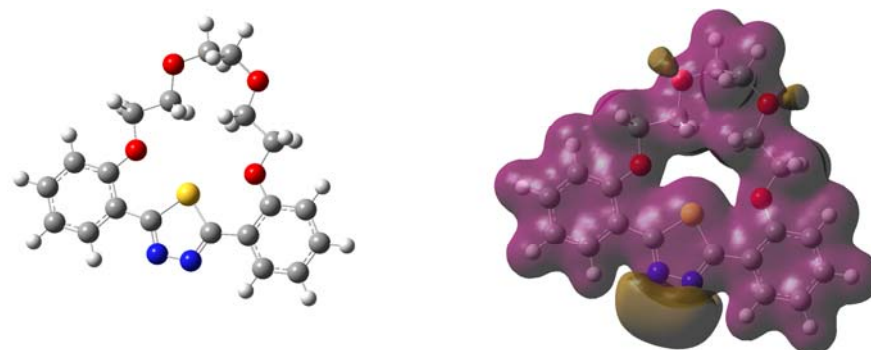


Figure 4.10. Structure et potentiel électrostatique « map » de 3-MCTH.

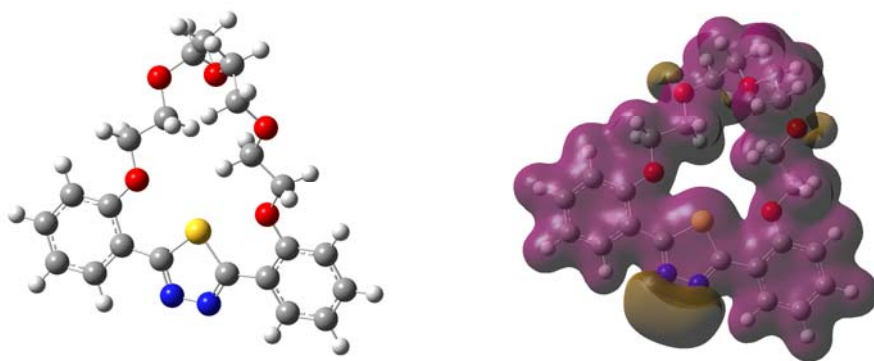


Figure 4.11. Structure et potentiel électrostatique « map » de 4-MCTH.

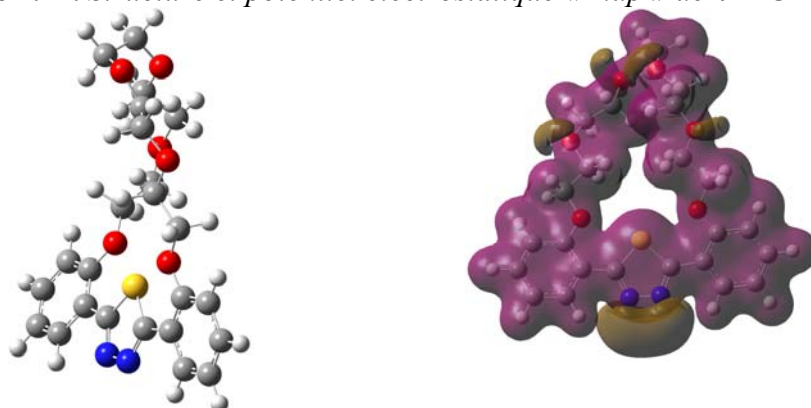


Figure 4.12. Structure et potentiel électrostatique « map » de 5-MCTH.

Dans le même sens, la surface moléculaire augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène présent dans l'anneau de polyéther (tableau 4.5). La corrélation entre les valeurs de la surface moléculaire et celles de l'efficacité inhibitrice, obtenues par SIE à différentes concentrations, est présentée dans la figure 4.13. Les valeurs de la corrélation, issues de la relation linéaire entre $E(\%)$ et la surface moléculaire, sont de 0,89 à 0,98. En effet, $E(\%)$ des n -MCTH augmente avec l'augmentation des valeurs de la surface moléculaire, favorisant ainsi leur capacité d'adsorption. En revanche, les valeurs des énergies E_{LUMO} et E_{HOMO} calculées ne montrent aucune différence importante (tableau 4.4). Donc, la différence principale est la géométrie de ces molécules qui peut être expliquée par le nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle, qui permet d'avoir de nombreux sites de complexation. Ces atomes d'oxygène contribuent à la chimisorption de ces molécules par l'intermédiaire de liaisons "donneur–accepteur" entre les électrons non liants de ces atomes d'oxygène et les électrons " π " du thiadiazole et les orbitales «d» non saturées du métal. Le potentiel électrostatique calculé indique une bonne distribution de la charge négative le long des composés macrocycliques. Le potentiel électrostatique est principalement distribué sur l'atome d'azote et quelques atomes d'oxygène (figures 4.8 à 4.12).

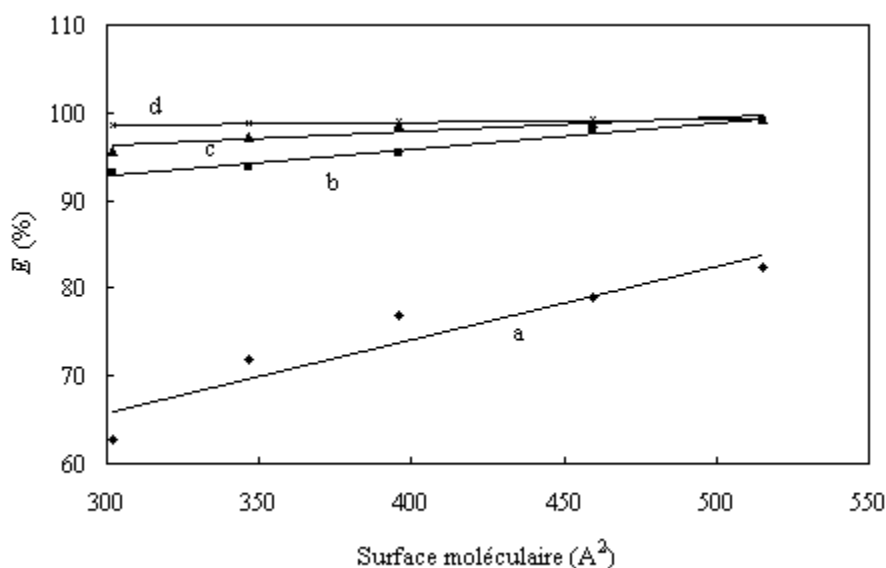


Figure 4.13. Corrélation entre surface moléculaire et efficacité inhibitrice de *n*-MCTH obtenue à : a) 10^{-6} M, b) 10^{-5} M, c) 5×10^{-5} M, d) 10^{-4} M.

Donc, afin de trouver une corrélation faisant intervenir plusieurs paramètres quantiques, nous avons utilisé le modèle *LR* modifié [37]. L'équation du modèle utilisé est la suivante:

$$R_{t_i} = \sum_j (A \mu_j + B E_{\text{HOMO}_j} + C E_{\text{LUMO}_j}) C_{\text{inh}_i} \quad (4.3)$$

L'équation de régression calculée pour les *n*-MCTH est la suivante:

$$R_{\bar{t}} = 5 + (2,7 \cdot 10^7 E_{\text{HOMO}} - 7,6 \cdot 10^7 E_{\text{LUMO}} + 3,9 \cdot 10^6 \mu) C_{\text{inh}} \quad (4.4)$$

$$N = 20, \quad R = 0,90, \quad F_{\text{obs}} = 23, \quad F_{(0,99)} = 7,59$$

La corrélation entre les valeurs de R_t mesurées et celles calculées à l'aide du modèle proposé est présentée sur la figure 4.14. Cette corrélation est obtenue avec un coefficient de régression $R = 0,90$ et une valeur de Fischer $F = 23$, traduisant la bonne corrélation entre la structure moléculaire des dérivés macrocycliques testés et leur activité anticorrosion. Cette corrélation significative montre que la variation, du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide avec la structure, peut être expliquée en termes de propriétés électroniques. Dans le cas des *n*-MCTH, en plus de l'aspect électronique, l'efficacité inhibitrice semble dépendre également de la géométrie de ces molécules [38].

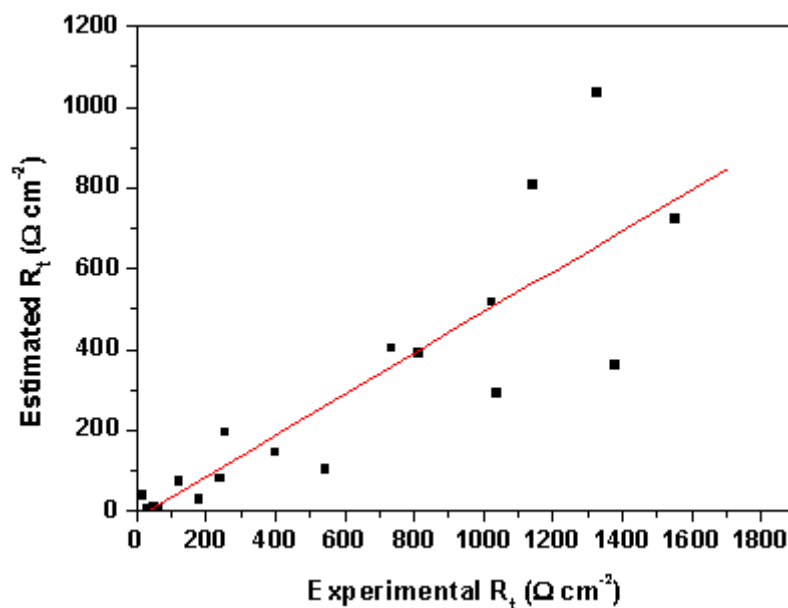


Figure 4.14. R_t calculée (équation 4.4) en fonction de R_t mesurée en milieu chlorhydrique pour les n -MCTH.

IV.5. Conclusion

Les nouveaux composés macrocycliques (n -MCTH) sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, même à très faibles concentrations. Leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs dans l'ordre suivant : 5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH et atteint la valeur maximale de 99,3% à 10^{-4} M dans le cas du 5-MCTH. Les polyéthers macrocycliques agissent par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées, indiquent que ces composés macrocycliques sont chimisorbés sur la surface métallique. L'action inhibitrice des n -MCTH dépend du nombre d'atomes d'oxygène dans la partie polyéther du macrocycle, donc de la géométrie mais également de leurs propriétés électroniques. En effet nous avons établi une corrélation entre la structure moléculaire des n -MCTH et leur pouvoir inhibiteur en employant un modèle linéaire basé sur l'approche de QSAR semi-empirique, joignant la résistance de transfert de charges (R_t) et certains paramètres quantiques de la molécule. Un coefficient de régression ($R \sim 0.90$) a été obtenu traduisant la bonne corrélation entre les valeurs de R_t mesurées et celles calculées en utilisant le modèle théorique.

Bibliographie

- [1] V.S. Agarwala, Proc. *Int. Cong. Metallic Corros.*, **1**, 380 (1984).
- [2] F.R. Longo, J.J. Dellucia, V.S. Agarwala, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 155.
- [3] S. Hettiarachi, Y.W. Chan, R.B. Wilson, V.S. Agarwala, *Corrosion*, **45**, 30 (1989).
- [4] V.N.S. Pillai, J. Thomas, P.S. Harikumar, *Ind. J. Chem. Technol.*, **2**, 93 (1995).
- [5] M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mat. Chem. Phys.*, **70**, 95 (2001).
- [6] M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mat. Chem. Phys.*, **73**, 118 (2002).
- [7] M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mat. Chem. Phys.*, **77**, 43 (2003).
- [8] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 41 (2001).
- [9] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **43**, 2229 (2001).
- [10] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, *Mater. Chem. Phys.*, **87**, 18 (2004).
- [11] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **47**, 485 (2005).
- [12] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **47**, 2915 (2005).
- [13] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem.*, **41**, 419 (2004).
- [14] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, J.P. Wignacourt, P. Roussel, M. Lagrenée, *Heterocycles*, **65**, 2847 (2005).
- [15] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, **45**, 33 (2003).
- [16] K. Es-salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Shrirri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **49**, 2771 (2004).
- [17] Z.B. Stoyanov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoyanova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, 1991.
- [18] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2310 (1989).
- [19] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **42**, 605 (1997).
- [20] A.A. Hermas, M.S. Morad, M.H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 95 (2004).
- [21] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, *Langmuir*, **12**, 1083 (1996).
- [22] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta*, **46**, 3619 (2001).
- [23] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochim. Acta*, **48**, 845 (2003).
- [24] Z. Stoyanov, *Electrochim. Acta*, **35**, 1493 (1990).
- [25] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **223**, 25 (1987).
- [26] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1137 (2003).
- [27] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1847 (1999).
- [28] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, *Corros. Sci.*, **42**, 1669 (2000).
- [29] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).
- [30] J. de Damborina, J.M. Basidas, A.J. Vazquez, *Electrochim. Acta*, **42**, 455 (1997).
- [31] R. Agrawal, T.K.G. Nambodhiri, *Corros. Sci.*, **30**, 37 (1990).
- [32] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
- [33] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- [34] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, **47**, 677 (1991).
- [35] J.D. Talati, D.K. Gandhi, *Corros. Sci.*, **23**, 1315 (1983).
- [36] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta*, **26**, 1209 (1981).
- [37] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **48**, 1279 (2006).
- [38] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, to be published (2006).

Partie D

Synthèses et études physicochimiques de nouveaux complexes de coordination

Les travaux présentés dans la partie D concernent des études réalisées au cours :

- d'une collaboration avec Elisabeth B. Holt (Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma) sur la synthèse et l'étude structurale des complexes de transfert de charges et de coordination,
- d'une collaboration avec Hervé Vezin sur l'étude des propriétés magnétiques des complexes de coordination et de transfert de charges.

Les résultats obtenus dans cette thématique nous ont permis de démarrer une thèse de doctorat, que je co-encadre avec Michel Lagrenée depuis septembre 2005, intitulée :
« *Synthèses et études des propriétés complexantes d'hétérocycles pentaatomiques potentiellement chélatants* » par **Moha Outirite**.

Outre les propriétés inhibitrices remarquables de corrosion, certains hétérocycles pentaatomiques, précédemment décrits dans la partie B, présentent l'avantage d'être des ligands potentiellement chélatants et permettent d'obtenir des complexes organométalliques et/ou à transfert de charges. Cependant, ce thème est secondaire dans mes activités de recherche et ma contribution principale dans ce domaine consiste principalement à la synthèse et à la caractérisation des complexes ainsi préparés. Les études physicochimiques de différents complexes synthétisés font appel à plusieurs techniques complémentaires (Diffraction des Rayons X, RPE, Magnétisme, calcul théorique...) et sont le résultat de collaborations fructueuses au sein de l'université de Lille 1 ou ailleurs.

Ainsi, par exemple, l'utilisation du ligand 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (bptd) a conduit à la préparation de plusieurs composés (monomères ou dimères). Dans ce cadre, l'ensemble des résultats concernant ce ligand, que nous avons publiés jusqu'à présent, seront présentés sous formes de deux chapitres ; les complexes mononucléaires et les complexes binucléaires. Chaque chapitre sera exposé sous forme de deux publications internationales.

En plus des résultats présentés dans cette partie concernant la famille des thiadiazoles, nous avons mis au point de nouveaux complexes organométalliques avec le 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et ses deux isomères, à savoir le 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole et le 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole. Ces nouveaux complexes sont en cours d'investigation.

Chapitre I : Complexes mononucléaires

Les publications 1 et 2, présentées ci-dessous, regroupent les travaux réalisés sur des complexes organométalliques mononucléaires notamment avec le ligand 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole.

1– Syntheses and crystal structures of 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole, zinc diaquobis(2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole) zinc tetrachloride dihydrate and zinc diaquobis(2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole) diperchlorate

F. Bentiss, M. Lagrenée, H. Vezin, J.P. Wignacourt and E.M. Holt

Polyhedron, 23, pp. 1903-1907, 2004

2– Complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with a thia ligand; 2,5-(bis-pyridin-2-yl)-1,3,4-thiadiazole: structural identification

F. Bentiss, M. Lagrenée, J.P. Wignacourt and E.M. Holt

Polyhedron, 21, pp. 403-408, 2002

Publication 1

F. BENTISS, M. LAGRENEE, H. VEZIN, J.P. WIGNACOURT and E.M. HOLT, "*Syntheses and crystal structures of 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole, zinc diaquobis(2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole) zinc tetrachloride dihydrate and zinc diaquobis(2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole) diperchlorate*", *Polyhedron*, **23**, pp. 1903-1907, 2004.

(Accessible par www.sciencedirect.com)

Publication 2

F. BENTISS, M. LAGRENEE, J.P. WIGNACOURT and E.M. HOLT, "*Complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with a thia ligand; 2,5-(bis-pyridin-2-yl)-1,3,4-thiadiazole: structural identification*", *Polyhedron*, **21**, pp. 403-408, 2002.

(Accessible par www.sciencedirect.com)

Chapitre II : Complexes binucléaires

Les publications 1 et 2, présentées ci-dessous, regroupent les travaux réalisés sur des complexes organométalliques binucléaires notamment avec le ligand 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole.

1– Intermolecular magnetic couplings in the dinuclear copper(II) complex : μ -chloro- μ -[2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole] aqua chlorocopper(II) dichlorocopper(II); synthesis, crystal structure, EPR and magnetic characterization

F. Bentiss, M. Lagrenée, O. Mentré, P. Conflant, H. Vezin, J.P. Wignacourt and E.M. Holt
Inorganic Chemistry, 43, pp. 1865-1873, 2004

2– Structural, magnetic and EPR study of $[\text{Cu}_2(\text{bptd})(\text{HO}_2)\text{Cl}_4]$ and $[\text{Ni}(\text{bptd})]_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

F. Bentiss, M. Lagrenée, H. Vezin, J.P. Wignacourt, E.M. Holt and O. Mentré
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, pp. 701-705, 2004

Publication 1

F. BENTISS, M. LAGRENEE, O. MENTRE, P. CONFLANT, H. VEZIN, J.P. WIGNACOURT and E.M. HOLT, "*Intermolecular magnetic couplings in the dinuclear copper(II) complex : μ -chloro- μ -[2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole] aqua chlorocopper(II) dichlorocopper(II); synthesis, crystal structure, EPR and magnetic characterization*", *Inorganic Chemistry*, **43**, pp. 1865-1873, 2004.

(Accessible par <http://pubs.acs.org>)

Publication 2

F. BENTISS, M. LAGRENEE, H. VEZIN, J.P. WIGNACOURT, E.M. HOLT and O. MENTRE, "*Structural, magnetic and EPR study of $[Cu_2(bptd)(HO_2)Cl_4]$ and $[Ni(bptd)]_2(H_2O)_4Cl_4 \cdot 3H_2O$* ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, pp. 701-705, 2004.

(Accessible par www.sciencedirect.com)

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois axes principaux :

Le premier est la conception et le développement de voies de synthèse de nouveaux composés organiques destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide. Les hétérocycles pentaatomiques auxquels nous nous sommes intéressés peuvent être regroupés suivant quatre familles, à savoir les 1,2,4-triazoles, les 1,3,4-oxadiazoles, les 1,3,4-thiadiazoles et les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole. De nouveaux protocoles de synthèses ont été mis au point en utilisant soit le chauffage classique, soit l'irradiation micro-ondes. Ce dernier mode de synthèse nous a permis d'obtenir des produits de grande pureté avec des rendements supérieurs à ceux reportés dans la littérature et des temps de réaction plus courts.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans ce rapport, le deuxième axe est consacré à l'étude physicochimique de nouveaux hétérocycles comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les 1,3,4-thiadiazoles ont été pris comme exemple, dans ce mémoire, pour illustrer l'utilisation des composés hétérocycliques comme un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide. Nos recherches consistent dans ce domaine à l'évaluation du pouvoir protecteur de ces nouveaux inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie

d'impédance électrochimique. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS). Ces études sont complétées par des calculs théoriques visant à corréliser les résultats issus des mesures expérimentaux à l'effet de la structure moléculaire des différentes familles testées en utilisant le QSAR. Enfin, l'étude toxicologique est effectuée systématiquement sur les nouveaux inhibiteurs organiques testés, en utilisant la méthode du clonage des cellules L132, dans le but du respect des nouvelles normes européennes surtout que ces dernières sont de plus en plus sévères en terme de toxicité.

Le troisième axe est consacré à la conception de nouveaux complexes précurseurs de matériaux à propriétés magnétiques et électriques. Les précurseurs utilisés jusqu'à présent sont essentiellement les 2,5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles, les 3,5-(n-pyridyl)-1,2,4-triazoles, l'acide 3,6-pyridazine dicarboxylique et l'acide 3,5-pyrazole dicarboxylique. Les diverses collaborations fructueuses dans ce domaine ont conduit à un certain nombre de publications internationales traitant la synthèse, la résolution structurale et l'étude physicochimique de complexes organométalliques et à transfert de charges.

Ainsi, ces activités de recherche ont permis de réaliser des études scientifiquement enrichissantes et des collaborations fructueuses auxquelles de nombreux étudiants et doctorants ont pu participer. Le bilan synthétique chiffré du nombre d'étudiants encadrés, des collaborations académiques et industrielles et de la production scientifique, présenté dans le volume I, témoigne de la richesse et de la qualité du travail fourni.

Et dans le cadre de mes fonctions en tant qu'enseignant chercheur à l'UCD, Laboratoire de Chimie de Coordination et d'Analytique (LCCA), ma principale contribution est de développer la thématique « inhibition de la corrosion » en collaboration étroite avec l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL). Dans cette optique, nous continuerons bien évidemment à privilégier la synthèse de nouvelles familles d'hétérocycles inhibiteurs de corrosion et envisageons d'étendre leur utilisation à d'autres métaux notamment le cuivre et l'aluminium. A ce niveau, la complémentarité des méthodes électrochimiques, en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique, et les techniques de surface reste un outil à favoriser et dans lequel je m'engage et continuerai de m'engager au maximum. Aussi, il est envisagé de développer la conception du design par QSAR de nouvelles molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion. Des modèles linéaires ou non-linéaires

permettront de prédire le pouvoir protecteur de nouveaux hétérocycles proposés. Une étude récemment réalisée par El Ashry et coll., sur la base de nos résultats obtenus avec les différents hétérocycles testés, permet d'illustrer la conception du design [1]. Elle a permis de proposer de nouveaux inhibiteurs efficaces de la corrosion (triazoles, oxadiazoles et thiadiazoles) en utilisant un modèle non linéaire (LKP) [2]. Parallèlement, il est aussi envisagé de recourir au traitement plasma pour l'amélioration des propriétés d'anticorrosion des métaux. Dans cette optique, l'encadrement d'une thèse en cotutelle (PERF-LCCA) est prévu à partir de septembre 2006.

Et dans le cadre de la valorisation des phosphates marocains et d'actions transversales du LCCA-Eljadida, nous envisageons, en collaboration avec l'ENSCL, l'utilisation des composés phosphorés dans les domaines de l'ignifugation et de l'anticorrosion. Il se trouve que dans ces deux domaines aussi bien l'ignifugation des matériaux que pour la lutte anticorrosion, les composés phosphorés peuvent apporter des solutions. Si nous examinons le cas de l'ignifugation des matériaux, l'utilisation des composés phosphorés aux Etats Unis a augmenté de 10% par rapport aux autres agents ignifugeants et de 30% en tonnage en 5 ans (1994-1999) ; en effet ces composés phosphorés viennent en remplacement des composés halogénés qui doivent être retirés du marché pour des raisons de toxicité et sont souvent utilisés comme agents source d'acide dans les systèmes intumescents. Par ailleurs dans ce domaine la bibliographie internationale fait état de 8166 publications (*source SciFinder Scholar, ACS*) seulement 5 publications émanent d'Universités Marocaines. De même pour les inhibiteurs de corrosion, le chromate de zinc considéré comme l'un des meilleurs devra être retiré du marché en raison de son caractère cancérigène et beaucoup d'équipes travaillent actuellement pour son remplacement par des inhibiteurs organiques, mais aussi organo-phosphorés et phosphorés ; dans le domaine des pigments inhibiteurs de corrosion phosphorés la bibliographie internationale fait état de 1997 publications (*source SciFinder Scholar, ACS*) seulement 10 publications émanent d'Universités Marocaines.

Nous proposons donc, dans le cadre d'une convention (déjà établie) entre la Faculté des Sciences d'Eljadida et l'ENSCL, d'amplifier les recherches sur le développement de nouveaux pigments inhibiteurs de corrosion en les réorientant vers des pigments organo phosphorés. La synthèse de ces pigments sera menée en collaboration entre, en particulier, le LCCA-Eljadida et l'UCCS-Lille, et la caractérisation par le PERF-Lille. Pour l'étude des retardants de flamme, les recherches seront entreprises avec le PERF, qui est un des leaders mondiaux dans le domaine de l'ignifugation des matériaux, et le LCCA-Eljadida. Dans cette

optique, je propose de créer une équipe de recherche au LCCA-Eljadida pour valoriser les phosphates dans ces deux domaines avec le soutien d'une action intégrée entre le PERF et le LCCA, ainsi que l'encadrement d'un étudiant marocain en Master "Chimie et Ingénierie de la Formulation" à partir de septembre 2006.

Bibliographie

- [1] E.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim. Acta*, **51**, 3957 (2006).
- [2] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, **53**, 915 (1997).





Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes

Résumé

L'importance de la corrosion et de la technologie de surfaces pour notre société n'est plus à démontrer. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution et la sécurité des personnes notamment. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie ; leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Ce travail décrit ici un ensemble d'études que nous avons développées dans le domaine de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par de nouveaux inhibiteurs organiques. Il traite de la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse de plusieurs familles de composés hétérocycliques, de leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide et la compréhension de leur mode de fonctionnement et enfin de l'étude de nouveaux complexes de coordination.

Mots clés : Hétérocycles; Inhibiteurs de corrosion; Acier; Milieux acides; Traitement de surface; Complexes.